

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA CARACTERIZAÇÃO DE TERRA DE CUPINZEIRO

Andrea Cavicchioli¹, Lucy Gomes Sant'Anna², Marianne Odlyha³,
Guilherme Rolón⁴, Joseane Fontaine⁵

Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, Brasil, ¹andrecav@usp.br, ²lsantann@usp.br

³Birkbeck College, University of London, London, Reino Unido, m.odlyha@bbk.ac.uk

⁴CRIATiC - Centro Regional de Investigaciones de Arquitectura de Tierra Cruda, Conicet, Argentina, guillerolon02@gmail.com

⁵Instituto Socioambiental RPPN Fazenda Catadupa, Brasil, lauro@valehoteis.com.br, joseanefontaine@hotmail.com

Palavras-chave: termitas, montículos de cupins, análise térmica, análise termogravimétrica, vale histórico paulista.

Resumo

A caracterização física e química dos materiais que compõem as estruturas das construções históricas com terra é uma tarefa que vem sendo empreendida visando vários objetivos, como o esclarecimento das práticas construtivas originais e a obtenção de informações que embasem os processos de conservação. Entre as possíveis abordagens, as técnicas termoanalíticas foram, até hoje, relativamente pouco exploradas apesar de várias vantagens inerentes ao seu princípio de funcionamento. Nesse trabalho, o objetivo é mostrar as potencialidades de tais técnicas como ferramenta de caracterização de materiais construtivos a base de terra. Em particular, serão apresentados os resultados obtidos por meio da análise termogravimétrica (TGA) na caracterização de solo de cupinzeiro, um substrato proposto para a realização de ações de restauro de argamassas de revestimento de construções históricas com terra no Vale Histórico Paulista no Brasil. Os ensaios foram realizados com amostras de terra de montículos de cupins coletadas na região rural de S. José do Barreiro, no distrito hoje comumente denominado de Vale Histórico Paulista, com construções do século XIX. As análises foram realizadas após moagem simples de alíquotas de 1-2 g de amostras e transferência de massas da ordem de miligramas em cadinhos de platina (análise sob oxigênio com aquecimento até 800°C). Os resultados obtidos permitiram avaliar quantitativamente a presença de matéria orgânica (MO) presente nessas bioestruturas e estimar o ganho com relação ao solo nas imediações dos montículos. Indicativos mostram haver MO relativamente estável do ponto de vista químico e distinta do material altamente refratário gerado por processos microbiológicos. As mesmas curvas oferecem dados quantitativos interessantes sobre a presença da caulinita que, nessa região, é um dos mais abundantes argilominerais presentes no solo e nos materiais construtivos.

1 INTRODUÇÃO

A importância e amplitude do conjunto arquitetônico de construções com terra presente no Vale do rio Paraíba do Sul (estados de São Paulo e Rio de Janeiro, Brasil) foram destacadas e discutidas em vários trabalhos da literatura (Rodrigues, 2008; Cavicchioli et al., 2013; 2016). As pesquisas empreendidas nessa região – e, em particular, no trecho paulista do Vale hoje denominado de Vale Histórico Paulista (municípios de Silveiras, Queluz, Areias, São José do Barreiro, Arapeí e Bananal) – abordaram tanto levantamentos das edificações de terra e seu estado de conservação, quanto avaliações qualitativas e quantitativas da composição físico-química dos materiais presentes nas estruturas ainda existentes (Cavicchioli et al., 2013; Cavicchioli et al., 2017). Mais recentemente, por iniciativa de atores locais ligados à preservação desse patrimônio, surgiu interesse em estudar o emprego de terra extraída de montículos de cupinzeiros como substrato para a elaboração de argamassas de revestimento que apresentem, ao mesmo tempo, boa compatibilidade com a estrutura de terra e características aprimoradas com potencialidades para melhor desempenho frente a processos de desgaste associado à ação da água e da umidade do ar (Cavicchioli et al., 2016).

1.1 Terra de cupinzeiro e suas aplicações em arquitetura com terra

Os insetos sociais da ordem Isóptera (termitas ou cupins) são uma importante componente da fauna de regiões tropicais (Constantino, 1999). Entre eles, a família *Termitidae* inclui espécies conhecidas para construir, sobretudo em áreas degradadas de pastagem, ninhos epigeos (em forma de montículos) que têm a característica de serem extremamente duros e resistentes à erosão causada pela chuva (Lima, 2012; Jouquet et al., 2016). Esses montículos são muito comuns na paisagem do Vale Histórico Paulista, onde predominam áreas reconhecidamente muito degradadas por conta dos processos de profunda modificação ocorridos nos últimos dois séculos e provocados por atividades agropastoris. Tais espécies de termitas têm hábitos húmíveros (*soil-feeding termites*) e vivem no solo, motivo pelo qual são genericamente denominadas de cupins de pasto. Nesse sentido, se diferenciam de termitas encontradas em outros continentes (África e Ásia) que podem se alimentar dos fungos que crescem nas próprias paredes dos ninhos (*fungi-feeding termites*) (Jouquet et al., 2016).

De um modo geral, as termitas do solo são reconhecidamente capazes de alterar as propriedades do solo visando a adaptação de seu habitat e a elaboração das estruturas de seus ninhos. Os processos incluem, sobretudo, o enriquecimento do solo por partículas finas (argilas e siltes) e matéria orgânica, mas também a alteração na proporção dos diferentes tipos de argila e, portanto, mudanças em propriedades como a capacidade de troca iônica, o teor de carbono e a presença de nutrientes, como o nitrogênio (Jouquet et al., 2017). Isso, de acordo com várias pesquisas, pode implicar em buscar essa matéria prima em níveis muito profundos de subsolo.

Vários estudos mostraram alterações muito significativas nesses parâmetros, embora esse fenômeno afete de forma mais expressiva as termitas que se alimentam de solo do que aquelas que utilizam fungos para sua alimentação (Jouquet et al., 2016; Fall; Brauman; Chotte, 2001; Millongo; Hajjaji; Morel, 2011). Nesse sentido, o estudo de Fall, Brauman e Chotte (2001) é particularmente emblemático por mostrar que termitas *soil-feeding* produzem alteração da porcentagem de areia e areia fina de 66% e 18%, respectivamente, para aproximadamente 10% e aumento de silte e argila de 3-7% para > 20%, com relação ao solo de referência da região estudada. O aumento de matéria orgânica e nutrientes a base de nitrogênio também é muito substancial, com variações de 7 para 40 mg C g⁻¹ e de 0,3 para 3 mg N g⁻¹. No trabalho citado, as mudanças provocadas por termitas *fungus-feeding* são desprezíveis, o que pode estar relacionado ao fato de seus ninhos também serem tipicamente menos estáveis, conforme confirmado por Jouquet et al. (2016). A alteração na proporção de partículas de diferentes tamanhos é relatada também por Sarcinelli et al. (2009) para latossolos brasileiros (estado de Minas Gerais). Os mesmos autores mencionam também a possibilidade de haver alteração na cristalinidade da caulinita no processo de digestão das partículas de solo no aparelho digestivo das termitas.

A importância da matéria orgânica associada com as partículas do solo e seu papel na estabilidade e na resistência dos montículos de cupins são destacados por vários autores (Assam; Okafor; Umoh, 2016; Brauman, 2000; Contour-Ansel et al., 2000; Pereira, 2008; Millongo; Hajjaji; Morel, 2011). Em particular, Contour-Ansel et al. (2000) revelaram na terra de cupinzeiro a presença de polissacarídeos, produzidos na digestão de matéria vegetal ingerida pelos cupins. Tais polissacarídeos apresentam interação potencial com diversos componentes do solo (argilas e ácidos húmicos e fúlvico), o que confere com as informações de Brauman (2000) sobre a presença de oligômeros e moléculas de ácidos húmicos/fúlvicos que formam complexos estáveis com as partículas argilosas numa sinergia que favorece tanto a ação cimentante como a resistência da matéria orgânica a processos de (bio)degradação.

O emprego de terra de montículos de térmitas como estabilizante em materiais para construções com terra, em decorrência das propriedades acima mencionadas, foi objeto de várias pesquisas (Udoeyo; Cassidy; Jajere, 2000; Pereira, 2008; Assam; Okafor; Umoh, 2016).

1.2 Técnicas termoanalíticas

As técnicas de análise térmica (termoanálise) permitem obter informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química ou propriedades físicas de uma amostra com base na aplicação de um programa de aquecimento. O reconhecimento e a quantificação são feitos com base na resposta exibida pelas amostras em faixas específicas de temperatura tanto com relação à quantidade de matéria (tipicamente perdas) como no que diz respeito à absorção ou liberação de calor. No primeiro caso (análise termogravimétrica ou *Thermogravimetric Analysis*, TGA), mede-se a massa da amostra por meio de uma microbalança extremamente sensível; já no segundo quantificam-se as trocas de calor por meio de um microcalorímetro (calorimetria diferencial de varredura ou *Differential Scanning Calorimetry*, DSC). A vantagem das técnicas instrumentais de análise térmica é que são realizadas com quantidades mínimas de amostra, são extremamente precisas com relação aos parâmetros medidos (sendo assim inerentemente muito valiosa do ponto de vista quantitativo) e permitem analisar a resposta dos materiais em função da temperatura (diferentemente das técnicas gravimétricas convencionais) numa ampla faixa de varredura (desde a temperatura ambiente até, tipicamente, 1000°C). Em particular, vários autores têm frisado a utilidade de caracterizar quantitativamente solos, sedimentos e materiais de construção com esse tipo de abordagem (Moropoulou; Bakolas; Bisbikou, 1995; DeLapp; LeBoeuf, 2004; Critter; Airoidi, 2006; Millongo; Hajjaji; Morel, 2011). Os diversos minerais podem ser reconhecidos tanto por causa de processos químicos que provocam perdas de matéria (por exemplo, caulinitas, esmectitas, ilitas e vários outros argilo-minerais, mas também óxidos de ferro, calcita e dolomita) ou transformações que envolvem trocas de calor, como quartzo e anatásio (Moropoulou; Bakolas; Bisbikou, 1995; Plante et al., 2009).

A determinação de matéria orgânica (MO) é particularmente interessante, já que a elevação da temperatura para valores acima de 180 °C (Plante; Fernández; Leifeld, 2005) levam à queima de substâncias orgânicas, portanto, tanto com perdas de massa (TGA) como com liberação de calor (DSC). Note-se que os métodos convencionais de calcinação (tipicamente realizada a 500 °C) não permitem discriminar os diversos processos que ocorrem em temperaturas diferentes (liberação de água estrutural, desidroxilação das argilas) e, por consequência, tendem a superestimar o teor de MO (Silva; Torrado; Junior, 1999). Por outro lado, a identificação de MO também apresenta uma série de desafios, pois em função da complexidade das estruturas e de seu caráter refratário a combustão pode ocorrer num leque bastante amplo de temperaturas (Dell'Abate; Benedetti; Brookes, 2003; Plante; Pernes; Chenu, 2005; Critter; Airoidi, 2006). A esse respeito, os autores tendem a diferenciar três faixas de temperaturas de combustão como sendo características de três graus crescentes de estabilidade da MO, sendo elas 180-380 °C, 380-475 °C e 475-650 °C (Plante; Fernández; Leifeld, 2005), mas cabe citar autores que chegaram a medir a perda de massa de substâncias húmicas em temperaturas superiores, por exemplo, com perdas de até 30% no intervalo 900-1000 °C (Critter; Airoidi, 2006).

Nesse contexto, o objetivo do estudo foi realizar uma avaliação preliminar do uso de técnicas termoanalíticas para a obtenção de informações sobre a composição química de terras de cupinzeiros visando a melhor compreensão de suas propriedades e sua aplicação em processos de restauro de construções históricas com terra. O estudo restringiu-se à análise termogravimétrica (TGA) e focou em materiais coletados na região do Vale Histórico Paulista.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado a partir da coleta de amostras de terra de montículos de cupins (cupinzeiros) na região do Vale Histórico Paulista, no estado de São Paulo, Brasil (figura 1). Maiores informações sobre a história e a localização do Vale podem ser encontradas em Cavicchioli et al. (2013, 2016).

2.1 Coleta e tratamento das amostras

Ao todo, foram coletadas doze amostras de seis cupinzeiros diferentes em três locais de coleta, sendo que em cada cupinzeiro se amostrou material no topo externo da estrutura e a uma profundidade de aprox. 20 cm – o que ocorreu com a abertura manual de um vão por meio de uma picareta (figura 2). As amostras de terra de cupinzeiro foram identificadas com um código a,b,c, onde a letra a (1-3) identifica o local de coleta; a letra b (1-2) o cupinzeiro; e a letra c (1-2) a profundidade (sendo 1= superfície e 2= 20 cm de profundidade). Além disso, em cada local escolhido, foram coletadas duas amostras de solo na proximidade dos cupinzeiros, uma a 10 cm de profundidade e outra a 30 cm de profundidade. Essas amostras, por um total de seis, foram identificadas como 1T.1, 1T.2, 2T.1, 2T.2, 3T.1 e 3T.2.

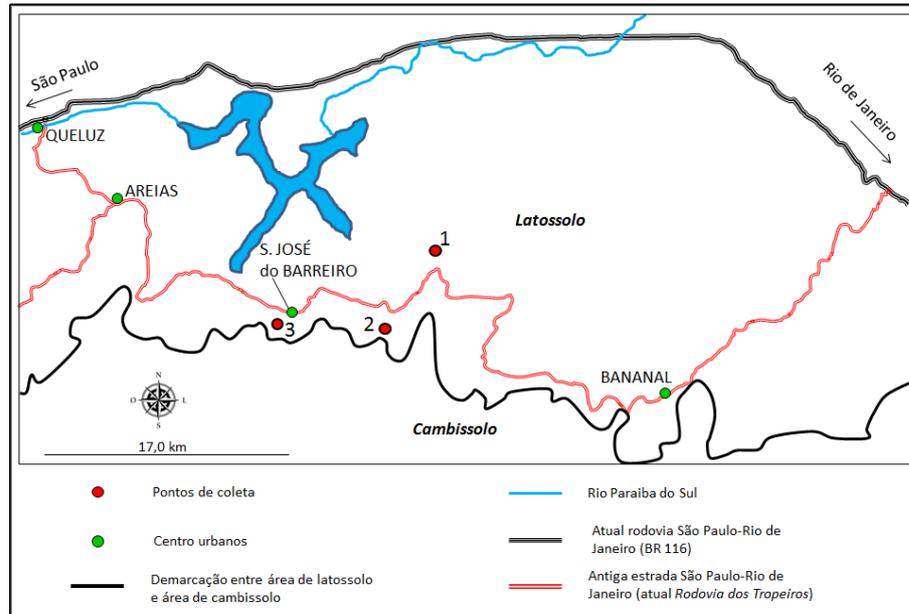


Figura 1. Identificação dos locais de coleta das amostras na região do Vale Histórico Paulista, municípios de Queluz, Areias, São José do Barreiro e Bananal: (1) 22°36'17"S, 44°30'01"O; (2) 22°39'46"S, 44°31'53"O; (3) 22°39'18"S, 44°35'16"O (Fonte: produção primária)



Figura 2. Cupinzeiro e procedimento de coleta de amostras (acervo dos autores)

Cabe destacar que o ponto 1 (figura 1) está localizado numa área reconhecida como sendo de latossolo vermelho-amarelo (Cavicchioli et al., 2017), ao passo que os pontos 2 e 3 foram escolhidos em regiões de transição entre o latossolo e o cambissolo, característico das elevações presentes na porção sul do distrito do Vale Histórico e correspondentes à Serra da Bocaina.

As amostras foram armazenadas em sacos plásticos e processadas no Laboratório de Química da EACH-USP. O tratamento subsequente consistiu em:

- i. retirar amostras interiças e encaminhar diretamente para análise granulométrica;
- ii. reduzir os blocos das amostras em fragmentos menores, secar em estufa a 56 °C por 48 horas, moer em almofariz de cerâmica e separar fragmentos grosseiros em peneira de 2 mm. Esse material foi encaminhado para análise termogravimétrica junto ao Laboratório de Análise Térmica do Birkbeck College-University of London;
- iii. tratar com peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) alíquotas de 20 g das amostras moidas e peneiradas na proporção 1:1, visando a decomposição de matéria orgânica, durante 60 min. Essas porções foram posteriormente secas a 56 °C durante 48 horas, moidas novamente com almofariz de ágata e encaminhadas para análise termogravimétrica e para reconhecimento de minerais por difração de raios X.

2.2 Caracterização mineralógica e granulométrica

O reconhecimento dos principais minerais presentes nos solos e nas terras dos cupinzeiros foi realizado por análise por difração de raios X (XRD) em uma amostra de solo de cada sítio (1,2 e 3, 10 cm de profundidade) e em duas amostras de um montículo em cada local (1.2, 2.2 e 3.2, na superfície e a 20 cm de profundidade), por um total de 10 amostras. Para tanto, alíquotas não fracionadas de material previamente tratado com H₂O₂ foram prensadas em partilhas e analisadas em difratômetro Bruker D8 Advance Da Vinci operado a 40 kV e 40 mA, com radiação CuK α , na faixa de varredura (2 θ) de 2° a 65° a uma taxa de 0,1°2 θ /min.

Já a granulometria foi avaliada para a totalidade das amostras por um analisador de distribuição de tamanho de partículas (S3550, versão Bluewave 1, marca Microtrac).

2.3 Procedimentos termogravimétricos

A análise termogravimétrica foi realizada em todas as amostras de solo (duas amostras em cada sítio a duas profundidades distintas, 10 e 30 cm, com exceção do sítio 3 do qual se analisou somente a amostra 3T.2) e em duas amostras de um montículo em cada local (1.1, 2.1 e 3.1, na superfície e a 20 cm de profundidade), por um total de 22 amostras, das quais 11 tratadas com H₂O₂, e 11 não tratadas.

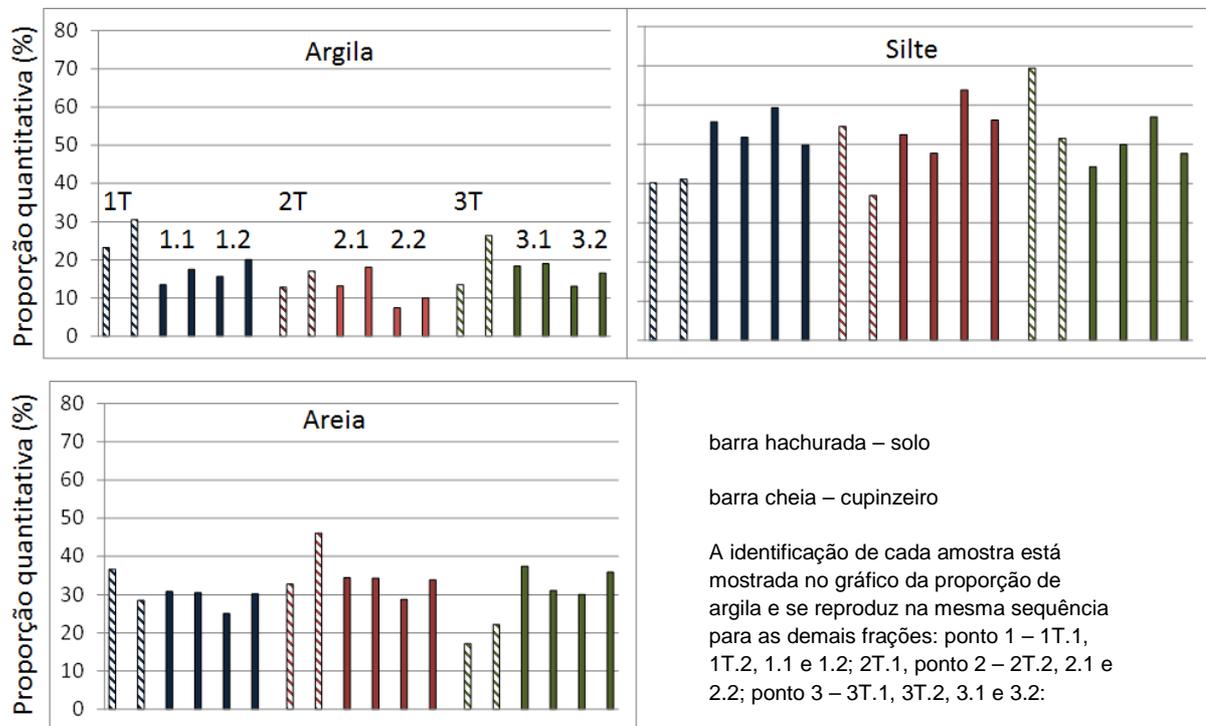
O procedimento consistiu em pesar uma alíquota de amostras (aproximadamente 6 mg) em cadinho de platina e submetê-la a aquecimento entre temperatura ambiente até 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min e registrar em tempo real as variações de massa num equipamento Shimadzu TGA 50. Os dados foram processados descontando a curva do branco e aplicando alisamento da curva termogravimétrica no software TA60 (Shimadzu, versão 1.40).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Mineralogia e granulometria das amostras

Preliminarmente, as amostras de terra de cupinzeiro e de solo coletadas nas proximidades dos montículos foram caracterizadas quanto principais tipos de minerais presentes e à sua granulometria. Os resultados das análises mineralógicas indicam quartzo, caulinita e muscovita como sendo, em todos os casos, os principais componentes cristalinos das amostras. Os resultados da granulometria (figura 3) e a comparação entre solos e montículos mostram que não há sempre uma clara tendência de alteração na granulometria quando se passa do solo para a construção dos ninhos dos cupins, conforme indicado por

vários trabalhos na literatura: efetivamente, no sítio 1, a fração silte sofre um nítido aumento sobretudo em detrimento da fração argila (que diminui), mas não se observa a mesma tendência nos outros locais de amostragem. Isso pode ter ocorrido pelo fato do ponto de coleta 1 estar localizado em plena área de latossolo (figura 1) e, portanto, provavelmente em solo mais argiloso do que os demais pontos (localizados na região de transição entre latossolo e cambissolo, com solos tipicamente menos evoluídos).



No entanto, acredita-se que exista sim uma participação ativa dos cupins e que esses realizem ajuste na proporção das três frações granulométricas visando atingir uma proporção otimizada, embora nem sempre esse tipo de alteração seja necessária se o tipo de solo encontrado nas redondezas do ninho atender às especificações exigidas. Na prática, considerando somente os cupinzeiros plenamente consolidados ou recém-abandonados (1.1, 2.1 e 3.2), os resultados indicam uma semelhança bastante grande nas proporções de argila (13-18%), silte (47-57%) e areia (30-36%). Já no cupinzeiro abandonado, observam-se distorções evidentes na parte mais externa, com o maior valor de silte e o menor de argila.

O exame das variações na granulometria da terra no interior de cada montículo mostra que em todos os casos analisados a fração argila na porção mais interna da construção é maior que na parte mais externa (de +0,6 a +4,9%), o que pode ser indicativo da necessidade de uma maior capacidade cimentante da mistura. Paralelamente, acontece o contrário com a fração silte (de -4,0 a -9,6%), com uma única exceção, o montículo 3.1, que por ser um ninho em construção pode ainda não ter alcançado as condições ideais quanto à proporção granulométrica. Na fração areia, têm-se situações de estabilidade (montículos cuja faixa de areia na porção mais externa do cupinzeiro se coloca entre 30 e 35%), aumento (montículos com areia na região externa <30%) e diminuição (montículos com areia na região externa >35%): ou seja, a tendência é a garantia de uma quantidade relativamente precisa dessa fração granulométrica no interior do montículo, buscando atingir valores dentro da faixa de 30 a 36%.

3.2 Análise termogravimétrica

A Figura 4 mostra um típico exemplo de uma curva de análise termogravimétrica.

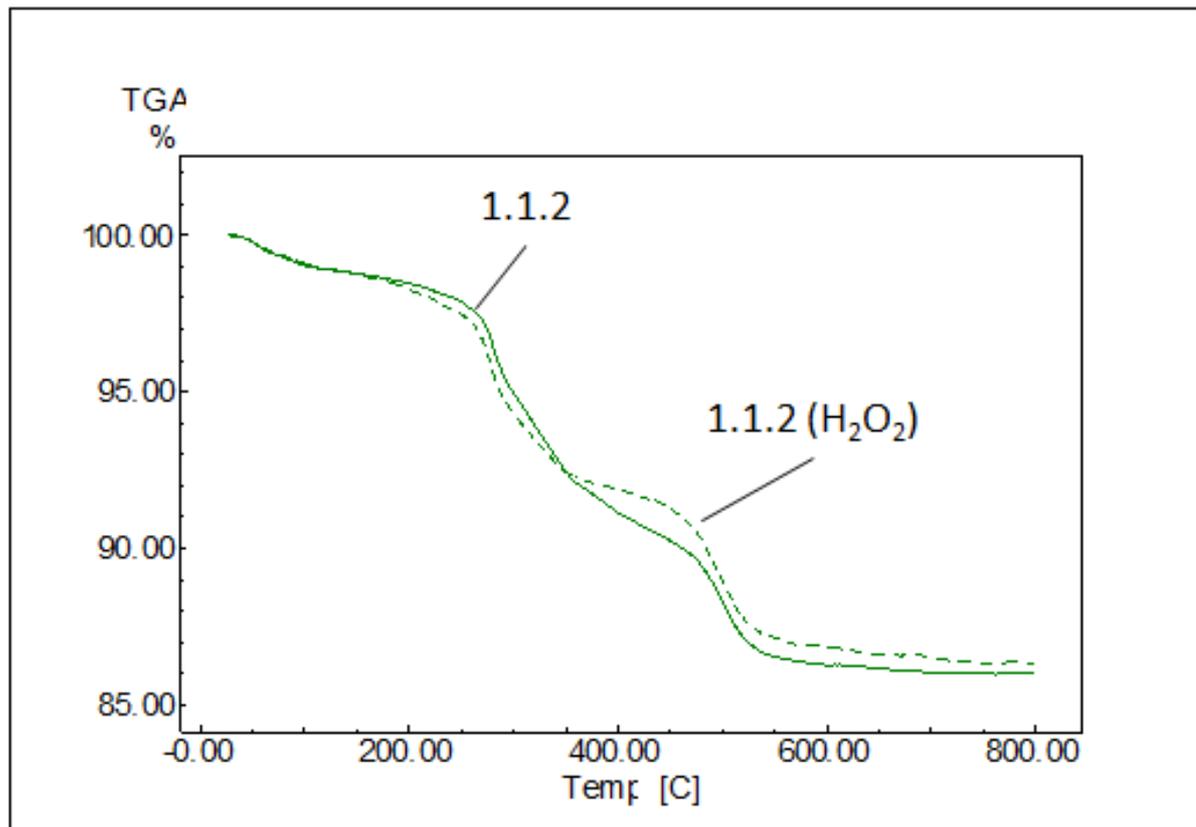


Figura 4. Resultado da análise termogravimétrica da amostra 1.1.2 e da mesma após tratamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), no intervalo de temperatura entre 30 e 800°C sob atmosfera de oxigênio (O₂) (Fonte: dados primários)

As curvas apresentam, de modo geral, os seguintes intervalos específicos de perda de massa:

- i. até aproximadamente 250°C, correspondente a resíduos de água adsorvida na superfícies das partículas do material;
- ii. entre 250°C e 450°C, intervalo no qual ocorrem processos de desidratação e queima de matéria orgânica; no caso, observam-se algumas claras transições (isto é, mudanças de inclinação da curva) nesse intervalo de temperatura: a primeira ao redor de 290°C e a segunda próxima de 350°C, ambas mais intensas no caso da amostra tratada com H₂O₂;
- iii. entre 450°C e 600°C, região associada sobretudo à transformação de caulinita para metacaulinita, que como se observou é, junto com a muscovita, o principal argilo-mineral das amostras em exame.

Em função disso, optou-se por discriminar as perdas de massa nos intervalos 280-450 °C e 450-600 °C, entendendo que o primeiro carregue (embora não exclusivamente) informações quantitativas sobre a presença de matéria orgânica e a segunda seja representativa do conteúdo de um dos principais argilo-minerais do solo dessa região.

A figura 5 sumariza os resultados referentes às perdas de massa no intervalo 280-450 °C. Na figura 5A, observa-se claramente que em todos os casos as seis amostras dos três cupinzeiros analisadas apresentam perdas de massa no intervalo de 280 a 450 °C mais intensas do que os solos nas áreas adjacentes aos montículos. Deduz-se que há um expressivo enriquecimento do solo com MO decorrente da ação dos cupins. O maior aumento na carga de MO ocorreu com o ponto mais externo do cupinzeiro 1 e a parte interna do cupinzeiro 2 (aproximadamente + 4%), enquanto a menor variação se deu no ninho 3.1 em seu ponto mais interno (ca. + 2%). Nota-se que as diferenças no teor de MO no solo variam pouco com a profundidade entre 10 cm e 30 cm, mas apresentam diferenças mais expressivas nas duas alturas dos montículos amostradas. Em particular, nos

cupinzeiros consolidado (1) e em construção (3) a tendência é que haja menor quantidade de MO no interior – fato que, se confirmado como situação padrão, levaria a acreditar que a matéria orgânica atua como impermeabilizante ou para garantir uma compactação adicional no material visando a aumentar a resistência à erosão por parte da água. A inversão de tendência que se observou no cupinzeiro abandonado, que apresentava uma textura mais quebradiça, pode estar associada ao acúmulo de água na parte interna da construção e, portanto, a maior atividade biológica com conseqüente produção de matéria orgânica.

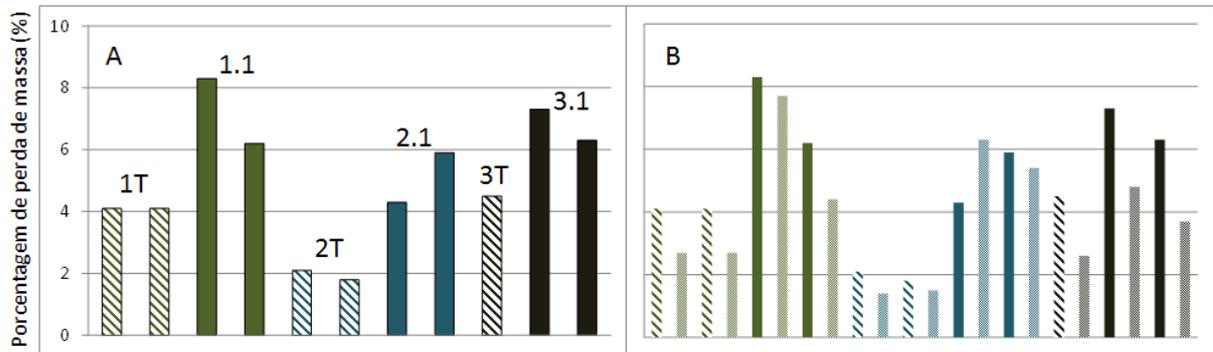


Figura 5. Síntese gráfica das perdas de massa (%) observadas por TGA no intervalo de temperatura 280-450°C. A: perdas de massa observadas nas amostras de solo (barras hachuradas) de cada ponto de coleta e nas amostras de terra de cupinzeiro (barras cheias). B: idem, com a inclusão dos valores de perda de massa nas mesmas amostras tratadas com H₂O₂ (barras pontilhadas) na mesma seqüência que a figura 3A (Fonte: dados primários)

Ora, é importante salientar que a análise TGA não somente permitiu evidenciar variações no teor de MO relativamente baixas, mas também facilitou a discriminação das perdas de massa associadas a esse componente daquelas decorrentes de processos relativos a compostos inorgânicos. Numa abordagem convencional com calcinação a 500 °C, as perdas totais (inorgânicos + orgânicos) totalizariam aprox. 12% (figura 4), portanto com evidente superestimção.

O exame da figura 5B mostra que, conforme esperado, o tratamento com peróxido de hidrogênio e a conseqüente degradação de MO resulta numa redução da perda de massa no intervalo de 280°C a 450°C, com exceção da amostra de terra de cupinzeiro 2.1. As variações decorrem claramente da redução da quantidade de MO disponível na TGA, mas em nenhum caso levam a atingir quantidades de substância orgânica <1% ou <3% no caso das terras de cupinzeiro. Isso significa que a degradação pelo H₂O₂ é sempre de qualquer forma parcial e que as terras dos montículos apresentam sempre uma maior resistência a esse ataque químico, demonstrando certo grau de refratariedade. O fato de que a diminuição tenha sido mais intensa no cupinzeiro em construção (mais jovem, por assim dizer) sugere que a MO adquire mais estabilidade com o tempo passando por processo de envelhecimento químico.

Já o resultado obtido com o cupinzeiro 2.1 (aumento das perdas de massa depois do tratamento com H₂O₂) é, de alguma maneira, inusitado e confirma que nessa situação o material do cupinzeiro está significativamente alterado com relação aos demais. Uma explicação desse resultado – que ainda deverá ser confirmado com maiores investigações – pode consistir no fato de que o montículo abandonado acumula umidade e sofre colonização por microrganismos que induzem a produção de MO distinta daquela acumulada pelas termitas e altamente refratária. Esse tipo de MO não seria queimada na faixa de temperatura até 800 °C e se tornaria mais sujeita à combustão somente depois de um ataque preliminar pelo H₂O₂. Em apoio a essa conjectura, note-se que Critter e Airolti (2006) relatam que entre 10 a 30% das substâncias húmicas analisadas em seu trabalho e referentes a solos tropicais do estado de São Paulo apresentam sinal TGA em temperaturas >800 °C.

O significado desse resultado na perspectiva do uso da terra de cupinzeiro como substrato em restauro de construções com terra é de que montículos abandonados apresentam características diferentes daqueles ativos (ou em construção) e que, portanto, seu emprego

deveria se dar somente depois de se avaliar seu desempenho frente aos ninhos em atividade.

Por fim, a figura 6 representa a síntese gráfica dos dados de perda de massa na região de 450 a 600 °C. O interesse dessa transição é que ela está associada à transformação química da caulinita para metacaulinita, um processo que implica na liberação de H₂O por desidroxilação (perda de grupos OH) e, portanto, gerando resposta termogravimétrica.

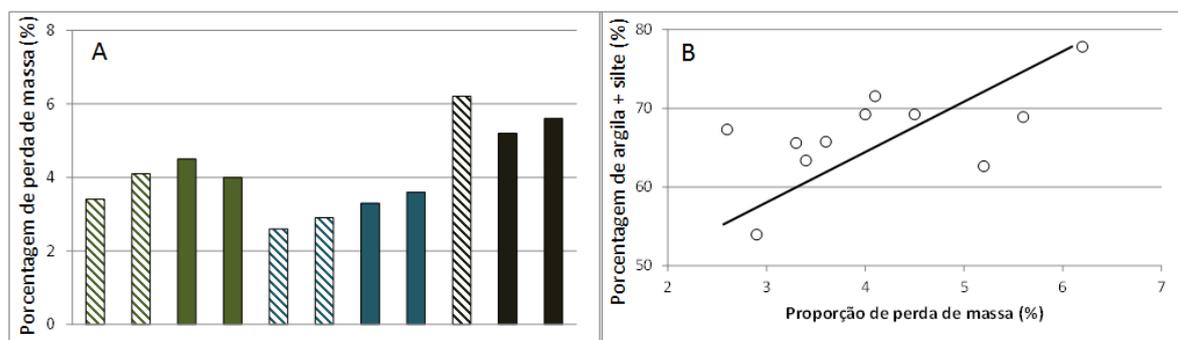


Figura 6. Síntese gráfica das perdas de massa (%) observadas por TGA no intervalo de temperatura 450-600°C. A: perdas de massa observadas nas amostras de solo (barras hachuradas) de cada ponto de coleta e nas amostras de terra de cupinzeiro (barras cheias). B: correlação linear entre as perdas de massa no intervalo 450-600 °C e a proporção de argila e silte nas mesmas amostras. Fonte: dados primários

Em particular, a Figura 6A mostra a intensidade das perdas percentuais de massa de cada amostra analisada (não tratadas com H₂O₂), enquanto a Figura 6B apresenta a correlação linear entre tais perdas e o conteúdo total de partículas argilosas e silte. É interessante salientar que a correlação individual com o conteúdo de silte ou de argila produz correlações muito pobres, o que induz a acreditar que a caulinita deva ser encontrada em ambas as frações – fato que também justifica porque apesar da argila diminuir do solo para a terra de cupinzeiro (ao contrário do silte), se observa aumento no sinal TGA da caulinita nas amostras 1.1 e 2.1. Isso não contrasta com o fato da caulinita ser por sua natureza um argilo-mineral já que ela pode ser encontrada em agregados microestruturados em associação com outros minerais ou até com matéria orgânica (Critter e Airoidi, 2006; Millogo et al., 2011). Nas amostras tratadas com H₂O₂, as perdas de massa na região da caulinita (não mostradas) se mantêm nos mesmos patamares no caso dos solos e apresentam significativos aumentos em todas as amostras de terra de cupinzeiro, o que pode indicar que nesse material processado pelas termitas a associação entre a caulinita e a matéria orgânica é mais expressiva, fato que corrobora com o estudo de Millogo et al. (2011) sobre o mesmo tema.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista a proposta de uso de terra de montículos de cupins e os primeiros resultados favoráveis conseguidos em estudos anteriores, a caracterização desses materiais com relação aos componentes orgânicos e inorgânicos se torna claramente um importante objeto de estudo. Nesse trabalho, propõe-se verificar a possibilidade de se empregar técnicas termoanalíticas para esse fim com base em amostras coletadas na região do Vale Histórico Paulista onde se encontra um importante conjunto de edificações construídas com terra e onde também existe uma grande abundância de cupinzeiros de pasto que potencialmente podem ser usados para a finalidade pretendida.

As análises termogravimétricas permitiram avaliar quantitativamente a presença de matéria orgânica presente nessas bioestruturas e estimar o ganho com relação ao solo nas imediações dos montículos. Indicativos mostram haver, no caso de cupinzeiros abandonados, um tipo de MO mais estável do ponto de vista químico e altamente refratária (portanto, requerendo maiores temperaturas para queimar) gerada possivelmente por processos microbiológicos e distintos do MO predominante nos ninhos ativos. As mesmas

curvas oferecem dados quantitativos interessantes sobre a presença da caulinita que, nessa região, é um dos mais abundantes argilo-minerais presentes no solo e nos materiais.

É bastante evidente que os resultados obtidos ainda precisam de vários tipos de confirmação, seja ampliando o banco de dados disponíveis, seja complementando as informações com esquemas experimentais mais refinados ou ainda lançando mão das técnicas analíticas complementares de quantificação, tanto espectroscópicas como termoanalíticas. Em particular, será interessante integrar as informações obtidas com dados da DSC ou até mesmo resultados de análises por TGA feitas em outras condições (p. ex. atmosfera inerte ao invés que atmosfera oxidante) ou ainda acoplada a outras ferramentas (por exemplo, sistemas de detecção de CO₂ produzido durante a combustão da MO). Outra possibilidade que ainda poderá ser explorada consiste no uso de técnicas de análise térmica para avaliar, em escala reduzida, as propriedades mecânicas e higroscópicas de agregados sob condições controladas de estresse ambiental, principalmente níveis de umidade do ar. Esse tipo de micro-ensaio é possível por meio de técnicas como a análise dinamo-mecânica (*Dynamic mechanical analysis*, DMA, um método termoanalítico para a caracterização das propriedades mecânicas de um material quando este é submetido a forças dinâmicas dentro de um programa controlado de temperatura) e abordagens que quantificam as variações de propriedades físicas de materiais polares (polarização, permitividade e condutividade) em função da temperatura, agrupadas sob a expressão de análise dielétrica (*Dielectric Analysis*, DEA).

A pesquisa permitiu aproveitar algumas das vantagens inerentes das técnicas termoanalíticas, como a grande precisão no controle das condições e dos resultados quantitativos, a isenção de efeitos de matriz apreciáveis, a dispensa de procedimentos de calibração e o emprego de quantidades mínimas de amostra – o que faz dessas ferramentas meios de caracterização extremamente atrativos para os profissionais envolvidos com o tema da arquitetura com terra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Assam, S.; Okafor, F.; Umoh, U. (2016). Potentials of processed termite as a stabilizing agent in clay soil. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 13:40-50.
- Brauman, A. (2000). Effect of gut transit and mound deposit on soil organic matter transformations in the soil feeding termite: A review. *European Journal of Soil Biology*, 36:1–9.
- Cavicchioli, A.; Perroni, M. S.; Sato, D. P.; Andrade, F. N. S. (2013). Arquitetura em terra no Vale Histórico Paulista-Brasil. 13º Seminário Iberoamericano de Arquitetura y Construcción con Tierra. Valparaíso, Chile: DUOC/PROTERRA
- Cavicchioli, A.; Rolón, G.; Cavalcanti, L. M.; Fontaine, J. (2016). Desenvolvimento de argamassas de revestimento no Vale Histórico Paulista, Brasil. 16º Seminário Iberoamericano de Arquitetura y Construcción con Tierra. Asunción, Paraguai: FADA-UNA/PROTERRA/CEDES/hábitat
- Cavicchioli, A.; Sant'Anna, L.G.; Perroni, M.S. (2017). Enlightening the use of materials and techniques in earthen architecture in southeast Brazil during the first coffee cycle (19th century). *Journal of Cultural Heritage* (aceito para publicação).
- Contour-Ansel, D.; Garnier-Sillam, E.; Lachaux, M.; Croci, V. (2000). High performance liquid chromatography studies on the polysaccharides in the walls of the mounds of two species of termite in Senegal, *Cubitermes oculatus* and *Macrotermes subhyalinus*: their origin and contribution to structural stability, *Biology and Fertility of Soils*, 31:508–516.
- Constantino, R. (1999). Chave ilustrada dos gêneros de cupim (Insecta: Isoptera) que ocorrem no Brasil. *Papeis Avulsos de Zoologia*, 40:387-448.
- Critter, S. A. M.; Airolidi, C. (2006). Thermal analysis of Brazilian tropical soils originating from different sources. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17:1250-1258.
- Dell'Abate, M. T.; Benedetti, A.; Brookes, P. C. (2003). Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *Journal of Separation Science*, 26:433-440.

- Delapp, R. C.; LaBoeuf, E. J. (2004). Thermal analysis of whole soils and sediment. *Journal of Environmental Quality*, 33:330-337.
- Fall, S.; Brauman, A.; Chotte, J. L. (2001). Comparative distribution of organic matter in particle and aggregate size fractions in the mounds of termites with different feeding habits in Senegal: *Cubitermes niokoloensis* and *Macrotermes bellicosus*. *Applied Soil Ecology*, 506:1–10.
- Jouquet, P.; Bottinelli, N.; Shanbhag, R. R.; Bourguignon, T.; Traoré, S.; Abbasi, S. A. (2016). Termites: The neglected soil engineers of tropical soils. *Soil Science*, 18:157-165.
- Jouquet, P.; Caner, L.; Bottinelli, N.; Chaudhary, E.; Cheik, S.; Riotte, J. (2017). Where do South-Indian termite mound soils come from?. *Applied Soil Ecology*, 117-118:190-195.
- Lima, S. S. (2012). Pastagens no cerrado e a relação com os térmitas construtores de ninhos epígeos. Tese de doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.
- Millogo, Y.; Hajjaji, M.; Morel, J.C. (2011). Physical properties, microstructure and mineralogy of termite mound material considered as construction materials. *Applied Clay Science*, 52:160-164.
- Moropoulou, A.; Bakolas, A.; Bisbikou, K. (1995). Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica acta*, 269/270:779-795.
- Pereira, H. N. (2008). Saliva de cupim: Recent experiments with termite mound soil and termite saliva as stabilizers for earthen structures. *Terra 2008: The 10th International Conference on the Study and Conservation of Earthen Architectural Heritage, Bamako*. Terra 2008: Proceeding. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 247-252. Disponível em http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/terra_2008.pdf. Acessado em 12/6/2017.
- Plante, A. F.; Pernes, M.; Chenu, C. (2005). Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*, 129:186-199.
- Plante, A. F.; Fernández, J. M.; Leifeld, J. (2009). Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153:1-10.
- Rodrigues, R. (2008). Inventário das fazendas do Vale do Paraíba Fluminense – Caderno de conservação preventiva e Preservação Arquitetônica. Rio de Janeiro: Instituto Cultural Cidade Viva. Disponível em <http://www.institutocidadeviva.org.br/inventarios/caderno.pdf>. Acessado em: 12/06/2017.
- Sarcinelli, T. S.; Schaefer, C. E. G. R.; Lynch, L. S.; Arato, H. D.; Viana, J. H. M.; Filho, M. R. A.; Gonçalves, T. T. (2009). Chemical, physical and micromorphological properties of termite mounds and adjacent soils along a toposequence in Zona da Mata, Minas Gerais State, Brazil. *Catena*, 76:107-113.
- Silva, A. C.; Torrado, P. V.; Junior, J. S. A. (1999). Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *Revista da Universidade de Alfenas*, 5:21-26.
- Udoeyo, F. F.; Cassidy, A. O.; Jajere, S. (2000). Mound soil as construction material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12:205-211.

AGRADECIMENTOS

O projeto contou com o apoio financeiro do Newton Fund (UK) e da FAPESP (projeto N° 2017/03071-7).

AUTORES

Andrea Cavicchioli, doutor em química pela Universidade de São Paulo e especialista em química analítica, é docente e pesquisador da mesma instituição. Sua principal linha de pesquisa é o estudo de estratégias de diagnóstico e conservação do patrimônio cultural e natural. Currículo completo em <http://lattes.cnpq.br/2583862022834436>

Lucy Gomes Sant'Anna, doutora em Mineralogia pela Universidade de São Paulo e especialista na caracterização de argilominerais, é docente e pesquisadora da mesma instituição. Sua principal linha de pesquisa é o estudo da Geologia e Mineralogia de Argilas. Currículo completo em <http://lattes.cnpq.br/0316958490943674>

Marianne Odlyha, BSc, PhD. Diretora do programa de Ciências Físicas do Birkbeck-University of London (Reino Unido), é também líder científico do Laboratório de Análises Térmicas e membro do Laboratório de Conservação e Preservação de Artes da mesma instituição.

Guillermo Rolón, doutor pela Universidad de Buenos Aires com especialização em arqueologia (FFyL), mestre em restauro e gestão integrada do patrimônio edificado (UPV/EHU), arquiteto, investigador Adscripto do CRIATiC (FAU-UNT) e investigador Adjunto do CONICET; membro da Rede Ibero-americana PROTERRA. Currículo completo em <http://lattes.cnpq.br/7173672607554572>.

Joseane Fontaine, gestora ambiental, pós-graduada com especialização em gestão ambiental pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, gestora da unidade de conservação reserva particular do patrimônio natural (RPPN) Fazenda Catadupa, instituto socioambiental voltado para pesquisa e restauração de patrimônios históricos materiais e imateriais e conservação de patrimônios naturais.