

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ARGILAS PARA APLICABILIDADE EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS

J. P. Peterle (1)*; V. Weiss-Angeli (1); R. N. Brandalise (2); L. B. Gomes (3);
C. P. Bergmann (3); V. dos Santos(2)

(1) Universidade de Caxias do Sul (UCS), Centro de Ciências da Saúde (CECS), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1.130, Laboratório de Farmacotécnica, CEP 95070-560, Caxias do Sul – RS

*jppeterle@ucs.br

(2) Universidade de Caxias do Sul (UCS), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET)

(3) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Laboratório de Materiais Cerâmicos,
Av. Osvaldo Aranha, 99 – sala 711, CEP 90036-190, Porto Alegre – RS

RESUMO

A argila é um material proveniente da decomposição de rochas, composta por minerais aluminossilicados, de dimensões micrométricas e formatos laminares, alternando-se com moléculas de água e outros elementos tais como titânio, magnésio, cobre, zinco, cálcio, potássio, níquel, manganês, lítio, sódio e ferro. Estas características explicam suas propriedades terapêuticas e cosméticas, fato que tem despertado a atenção destas indústrias. O presente trabalho visa à caracterização de quatro tipos diferentes de argilas provenientes do interior do estado de São Paulo, por meio das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/ATD), distribuição de tamanho das partículas por dispersão a laser, área superficial (método de BET) e espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para posterior uso em formulações cosméticas. Os resultados demonstraram diâmetro médio de partícula variando de 3,6 a 24,1 μm e a presença de caolinita e illita como principais fases mineralógicas identificadas.

Palavras-chave: Argila; Caracterização; Formulações Cosméticas.

INTRODUÇÃO

As argilas são rochas constituídas essencialmente por argilominerais, podendo conter, em várias proporções, outros minerais não argilosos, como por exemplo, quartzo, feldspato, mica, calcita, hematita, além de conter matéria orgânica ^(1,2). Quando pulverizada em água torna-se plástica. Com posterior secagem torna-se consistente e rígida e após sinterização em temperatura superior a 1.000°C adquire elevada dureza ⁽²⁾.

Os argilominerais são silicatos de alumínio e/ou ferro hidratados, com uma estrutura cristalina em camadas bem definidas, constituídos de duas unidades estruturais fundamentais, que são folhas tetraédricas e octaédricas, também chamadas de filossilicatos ^(3,4). Nessas folhas de tetraedros, o cátion predominante é o silício, podendo ser substituído por alumínio e ocasionalmente por ferro. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a maioria dos argilomineirais, naturalmente, são constituídos essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente inferiores a 2 µm ^(4,5).

No âmbito cosmético, o tamanho das partículas das argilas é um fator determinante da sua aplicabilidade em produtos farmacêuticos e cerâmicos. Com base nas semelhanças entre a composição química e a estrutura cristalina, os diferentes argilominerais são classificados em grupos, como por exemplo, caolinita, serpentina, argilomineirais ferríferos, mica, vermiculita, entre outros. Dentre os principais tipos de argilominerais utilizados em massas cerâmicas estão a caolinita, montmorilonita, illita e clorita ^(3,4).

O interesse no uso de argilas vem crescendo atualmente devido a busca por materiais de baixo impacto ambiental, pelo fato da existência em abundância das reservas mundiais deste material e pelo seu baixo custo ⁽⁶⁾.

A argila está sendo explorada atualmente na Cosmetologia, sobretudo, para tratamentos faciais. No mercado são encontrados produtos como máscaras faciais e corporais que contém em sua composição argilas, presença justificada pela alta capacidade de absorção de substâncias como lipídios e toxinas. Portanto, sendo indicada no tratamento de acne, furúnculos, úlceras, conferindo um efeito calmante, cicatrizante e adstringente a pele ⁽⁷⁾.

As argilas também apresentam aplicação na área farmacêutica como espessantes de formulações, contribuindo desta forma, para a estabilidade destas

preparações ⁽⁶⁾. O uso das argilas está diretamente relacionado com a sua composição, portanto, é importante pesquisar sua composição e comportamento físico-químico. Há diversas técnicas que podem ser aplicadas na caracterização de argilas.

Considerando o exposto, o presente trabalho visa à caracterização de quatro tipos diferentes de argilas provenientes do interior do estado de São Paulo (sem estudos anteriores), por meio de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/ATD), distribuição de tamanho das partículas por dispersão a *laser*, área superficial (método de BET) e espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados quatro tipos diferentes de argilas provenientes de resíduo mineralógico do interior do estado de São Paulo, designadas por I, II, III e IV (Figura 1). As amostras foram secas em estufa (Fanem 315SE) a uma temperatura de 110°C durante 24 horas para posterior caracterização.

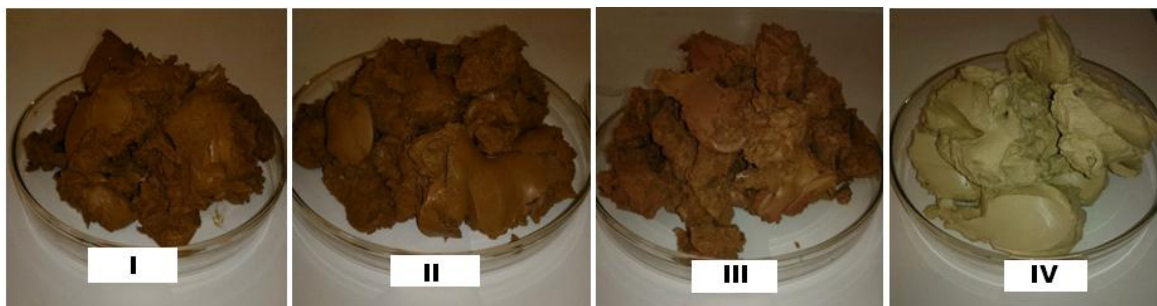


Figura 1. Aspecto das argilas I, II, III e IV *in natura* antes da secagem

A análise química elementar foi realizada por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro sequencial de FRX Shimadzu, XRF 1800 e a perda ao fogo (PF) determinada de acordo com a norma ASTM D7348-08 ⁽⁸⁾.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de argila foi realizada por meio de difração de raios X (DRX) em difratômetro Diffrac 5000 da marca Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Foi utilizado um intervalo de ângulos de 2θ de 2 a 28°, com passo de 0,02°/s. Os resultados de DRX foram realizados da fração argilominerais (que foi separada por decantação da fração mais grosseira) para as

quatro amostras. Como não houve evidência de argila expansiva, foram realizadas duas análises para cada amostra: natural e calcinada a 550°C.

A perda de massa foi determinada por análise termogravimétrica (TG/ATD) em termo-balança Mattler Toledo, TGA/SDTA851_e e a espectroscopia por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro (FTIR) Shimadzu, IRAffinity-1. A distribuição do tamanho das partículas foi realizada em granulômetro por dispersão a laser CILAS, 1180 Liquid e a área superficial determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmet & Teller) pela adsorção multimolecular de nitrogênio em equipamento Quantachrome, NOVA 1000_e.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química elementar das argilas, por fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 1. Composição química elementar por FRX em porcentagem mássica

Amostra	Fe	Si	Al	Mn	S	K	Ca	Ti	Zr	P	Mg	Ba	Rb	Na	PF*	Total	% Inorgânica
Argila I	7,5	48,1	28	0,3	0,1	0,3	0,1	1,2	0,1	0,2	0,1	-	-	0,9	11,1	99,8	88,7
Argila II	4,6	53,4	27,5	0,1	0,1	3,1	0,1	0,4	-	0,1	0,1	-	0,1	-	10,4	100	89,6
Argila III	5,1	55,8	26	0,1	-	3,1	0,1	0,6	-	0,1	0,2	0,1	-	-	8,8	100	91,2
Argila IV	2,2	54,6	26	-	-	3,5	0,6	0,8	-	0,1	0,1	0,1	-	-	1,8	99,9	98,1

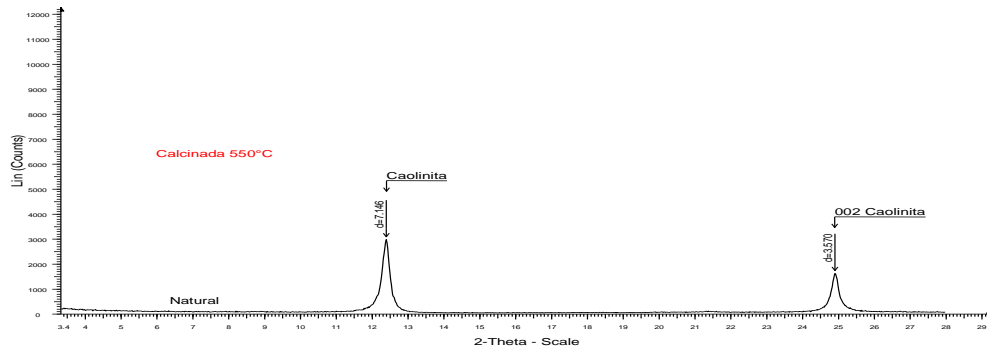
*PF = perda ao fogo

A aplicação das argilas, principalmente na área cosmética está relacionada com a composição química e mineralógica das mesmas. Como as argilas apresentam teores de Fe, Si, Mg, Ca, Ti e K, podem ser utilizadas para ação bactericida, regeneradora e antisséptica contribuindo para a renovação celular, absorção de impurezas, revigoramento dos tecidos e ativação da circulação ⁽⁹⁾. O Mg, por sua vez, é capaz de energizar e tonificar a pele. A sua ação está sinergicamente relacionada com a presença do Zn, na revitalização cutânea. Associado a vitamina C, contribui com a atividade antioxidante desta vitamina, bem como, para a síntese do colágeno. O Ti é outro mineral de interesse na Cosmetologia, empregado principalmente em formulações fotoprotetoras, sendo um mineral capaz de propiciar reflexão UV ⁽¹⁰⁾.

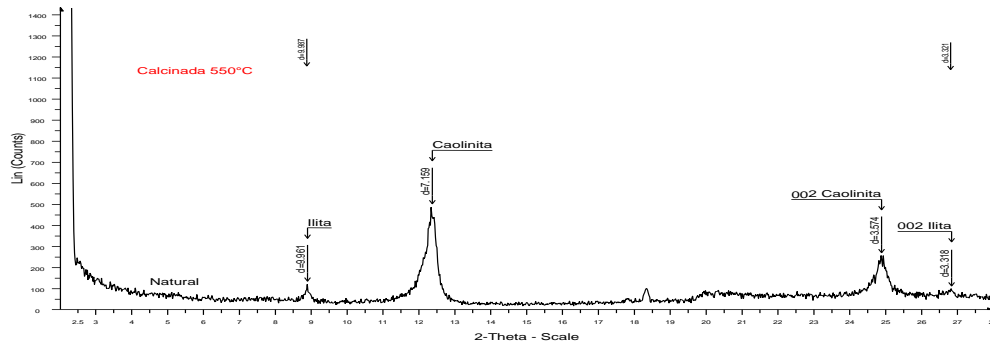
Os resultados da Tabela 1 mostram que os elementos Si, Al, Fe e K estão em maior proporção nas amostras estudadas. A análise individual de cada uma das argilas evidencia que a maior concentração de Si foi encontrada na amostra III. Em relação ao Fe, a maior concentração obtida foi na argila I. Avaliando a quantidade de K entre as quatro amostras é possível perceber que as amostras IV, II e III são as que apresentam a maior proporção deste mineral. Os resultados demonstram variabilidade na concentração dos componentes nas diferentes amostras de argila estudadas pelo fato de serem extraídas e coletadas em distintos locais no interior do estado de São Paulo.

Segundo Souza e Antunes Junior ⁽⁹⁾, a presença de Si em grande quantidade pode indicar que a argila pode ser usada na reconstituição de tecidos cutâneos, além de proporcionar uma maior ação hidratante e redução de possíveis processos inflamatórios na pele. O Si é capaz de se ligar por meio de ligações de hidrogênio a diferentes cadeias polissacarídicas e poliuronídicas, sendo responsável pela sustentação da pele ⁽¹⁰⁾. Quanto ao Al, segundo elemento encontrado em maior quantidade com praticamente a mesma concentração, em todas as argilas é reconhecida sua atividade cicatrizante, dispersante de pigmentos, hidratante e absorvente da melanina ⁽¹⁰⁾.

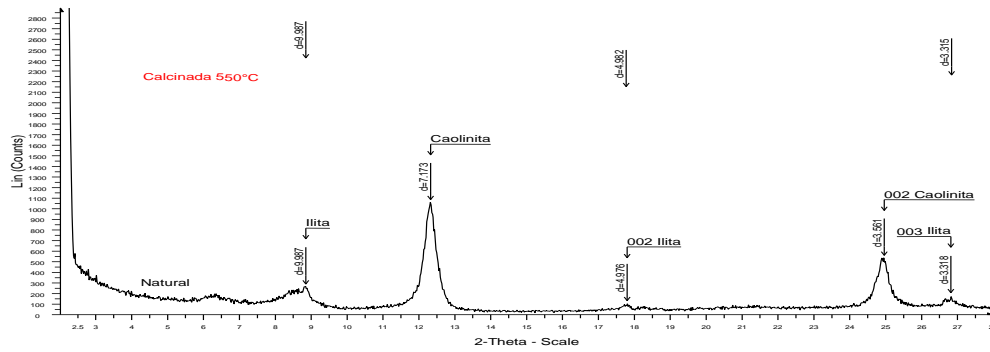
A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras de argila I, II, III e IV.



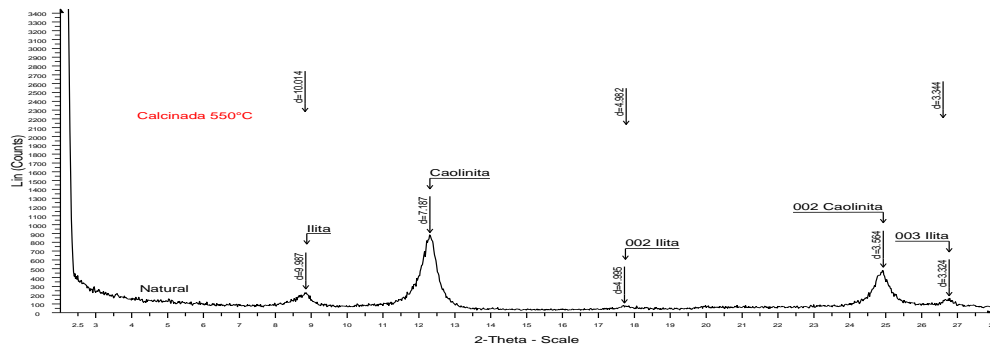
Argila I



Argila II



Argila III



Argila IV

Figura 2. Difratoigramas de raios X das amostras de argila I, II, III e IV.

De acordo com os difratogramas obtidos, foram observadas para todas as amostras de argila estudadas reflexões típicas da caolinita, $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, na argila natural. As amostras II, III e IV apresentam illita, $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]$, além de caolinita. Quando as amostras foram calcinadas a 500°C em estufa, não foi possível evidenciar a presença de picos para a argila I. Por outro lado, as argilas II, III e IV apresentaram picos característicos de illita.

A Figura 3 ilustra análise termogravimétrica - TG/ATD, para as amostras de argila.

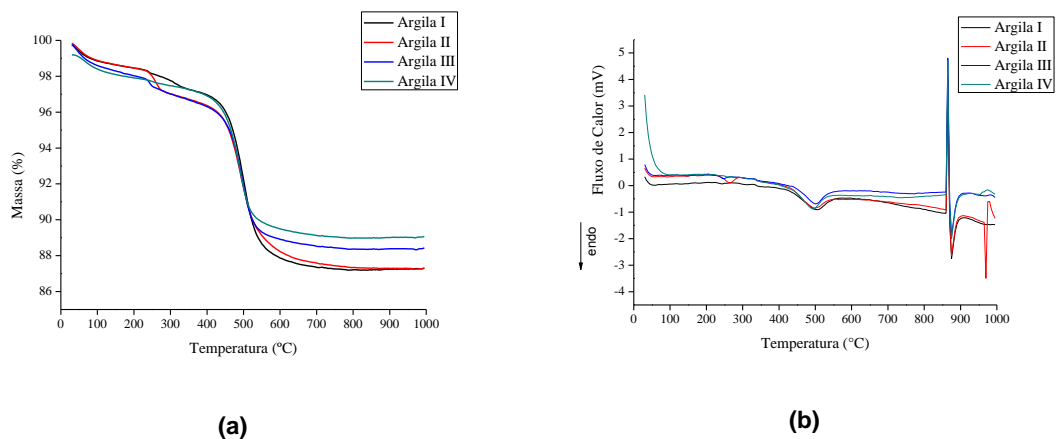


Figura 3. Curvas de (a) TG e (b) ATD das argilas I, II, III e IV

Os resultados da termogravimetria (TG) estão apresentados na Figura 3 (a) e da análise térmica diferencial (ATD) na Figura 3 (b), respectivamente.

Tanto as curvas TG quanto as curvas ATD são simétricas na perda de água estrutural. As curvas TG das argilas apresentam perdas de massas na faixa de temperatura entre 100°C e 300°C , da ordem de 2 a 5%, sugerindo que esta perda deve-se à liberação de moléculas de água presas nos canais e/ou na superfície das argilas.

Apenas pequenas quantidades de água são liberadas abaixo de 265°C . Um ponto de inflexão ocorre em 265°C na curva de equilíbrio térmico, mas a perda de água não é rápida, até aproximadamente 460°C . Após a reação endotérmica, a curva TG retorna à linha de base em cerca de 800°C .

Ocorre uma rápida transição/reação entre 840°C e 920°C (pico endotérmico), provavelmente devido ao início da sinterização do material e mudança de estrutura cristalina.

De maneira geral, os argilominerais apresentam comportamentos térmicos semelhantes, como a perda de água e as transformações de fases. Existem dois tipos de água: a água da umidade, que evapora por volta de 100°C e a água interna do cristal, que é eliminada de 550 a 600°C ⁽¹¹⁾. Segundo Mielenz e colaboradores, neste intervalo de temperatura em que se elimina a água de sua constituição, as propriedades argilosas, associadas à plasticidade das argilas, são perdidas de modo irreversível. Apenas acima desta temperatura pode ser identificada como o início efetivo da sinterização, registrando uma absorção de calor (um pico endotérmico na curva de ATD) ⁽¹¹⁾.

Acima de 900°C os fundentes (óxidos de potássio, sódio e ferro) formam uma fase líquida. No resfriamento, há a formação de “pontos de solda” entre as partículas cristalinas. A partir de 1.000°C os argilominerais se reorganizam em novas estruturas cristalinas. A queda da absorção de água evidencia o preenchimento dos poros ⁽¹¹⁾.

Na Figura 4 são mostrados os espectros de infravermelho para as amostras de argila do estudo.

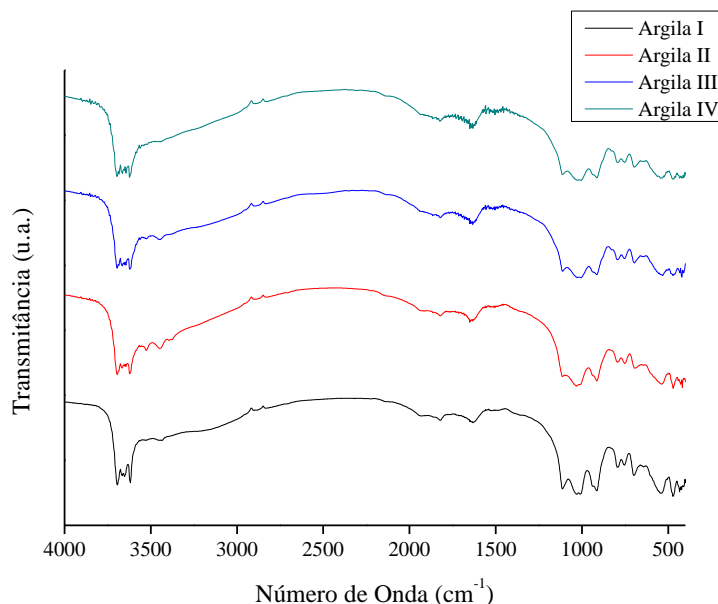


Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras de argila I, II, III e IV, após secagem a 110°C durante 24 h

Os espectros de todas as amostras são muito semelhantes. As bandas entre 3.600 e 3.500 cm^{-1} , são características de estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água presentes na superfície da argila. A água coordenada ao magnésio é confirmada pela banda em 1.647 cm^{-1} para as argilas II, III e IV, e a banda em 979 cm^{-1} é característica de estiramento da ligação Si – O ⁽¹²⁾.

A Tabela 2 apresenta a distribuição granulométrica para as argilas do estudo.

Tabela 2. Distribuição granulométrica das amostras em estudo

Amostra	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_{médio} (μm)
Argila I	0,8	2,1	8,3	3,6
Argila II	2,1	19,4	53,8	24,1
Argila III	1,03	5,3	15,7	6,9
Argila IV	1,1	5,5	26,1	9,7

A partir dos dados apresentados na Tabela 2 foi possível observar que as argilas I, III e IV apresentaram diâmetro de partícula inferior a 10 μm , enquanto que a argila II apresenta um tamanho de partícula maior (24,1 μm).

O conhecimento das características granulométricas das matérias-primas é essencial nas etapas de pré-formulação de produtos cosméticos ou farmacêuticos. É possível evidenciar na literatura que dependendo da granulometria do pó, este poderá ter diferentes aplicações. Pós mais finos possuem maior adesividade cutânea e promovem maior suavidade quando aplicados na pele. Um exemplo de que o tamanho de partícula influencia na propriedade dos pós é o estudo realizado por Poensin e colaboradores ⁽¹³⁾, que demonstrou que o uso de produtos para aplicação tópica contendo em sua composição a argila com tamanho médio de partículas em torno de 74 μm , fornecem resultados promissores em relação ao incremento do fluxo sanguíneo na região aplicada.

A Tabela 3 apresenta os resultados de área superficial para as argilas.

Tabela 3. Área superficial das argilas I, II, III e IV

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Argila I	28,74
Argila II	22,80
Argila III	38,57
Argila IV	30,67

A argila III apresenta a maior área superficial ($38,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Partículas de maior área de superfície podem facilitar a ligação de outros componentes de menor área. Por possuírem uma maior área superficial, características de dissolução e propriedades de absorção ou adsorção de componentes também são otimizadas. Sob o ponto de vista da Cosmetologia, propriedades de absorção nos póis, são indicadas na retenção da oleosidade cutânea, podendo dessa forma contribuir para uma capacidade secativa e cicatrizante ⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pôde-se concluir através dos testes de caracterização realizados com as quatro diferentes amostras provenientes do interior do estado de São Paulo, que as amostras possuem características compatíveis as de argila. Todas as amostras apresentaram reflexões típicas da caolinita. Foi possível evidenciar nas amostras a presença de uma grande variedade de minerais sendo o Si, Fe, Al e K os encontrados em maior abundância. A presença destes elementos, bem como a composição geral das amostras estudadas permite sugerir a aplicação das mesmas na área cosmética e farmacêutica sendo necessários estudos de pré-formulação e de eficácia para evidenciar a compatibilidade e a viabilidade destas substâncias em formulações de uso cosméticos ou farmacêutico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade de Caxias do Sul (UCS), à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo financiamento do Projeto.

REFERÊNCIAS

- (1) VIEIRA, C. M. F.; SANCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction and Building Materials*. 2008, vol. 22, p. 781-787.
- (2) GOMES, C. F. Argilas: o que são e para quê servem. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- (3) SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): Ensaio em argilominerais. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências na

- Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2003.
- (4) COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Quím. Nova.* 2007, vol. 30, p. 146-152.
 - (5) CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; MOTTA, J. F. M.; COELHO, J. M. A mineração de argila para cerâmica vermelha no Brasil. *Brasil Mineral.* 2010, n. 294, p. 46-57.
 - (6) TEIXEIRA-NETO, E. & TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quím. Nova.* 2009, vol. 32, n. 3, p. 809-817.
 - (7) CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries, Part II: Active ingredients. *Applied Clay Science.* 2010, vol. 47, p. 171-181.
 - (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: ASTM D7348-08. Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues, 2008.
 - (9) SOUZA, V. M.; ANTUNES JUNIOR, D. Ativos Dermatológicos: Guia de ativos dermatológicos utilizados na farmácia de manipulação para médicos e farmacêuticos. 5ª edição, vol. 5. São Paulo: Pharmabooks, 2008.
 - (10) SASSERON, M. G. M; MARTIN, S. L. Íons e Metais Cosméticos. In: COSTA, A. Tratado Internacional de Cosméticos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. Cap. 34, p.358-363.
 - (11) MIELENZ, R. C.; SCHIELTZ, N. C.; KING, M. E. Termogravimetric analysis of clay and clay-like minerals. Second National Conference on Clays and Clays Minerals. University of Missouri. 1953. p. 285-314.
 - (12) FROST, R.; MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2006, vol. 294, p. 47-52.
 - (13) POENSIN D.; CARPENTIER P.; FÉCHOZ C.; GASPARINI S. Effects of mud pack treatment on skin microcirculation. *Joint Bone Spine.* 2003, vol. 70, p. 367-370.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CLAY FOR APPLICABILITY IN COSMETIC FORMULATIONS

Clay is a material from the decomposition of rocks, mineral aluminosilicates composed of micrometric dimensions and shapes laminar, alternating with water molecules and other elements such as titanium, magnesium, copper, zinc, calcium, potassium, nickel, manganese, lithium, sodium and iron. These characteristics explain its therapeutic and cosmetic properties, a fact that has aroused the attention of these industries. The present work aims to characterize four different types of clays originating from the state of São Paulo, through X ray fluorescence (XRF) , X ray diffraction (XRD) , thermogravimetric analysis (TG/DTA), distribution particle size by laser scattering, surface area (BET method) spectroscopy and Fourier Transform Infrared (FTIR) for later use in cosmetic formulations. The results showed average particle diameter ranging from 3.6 to 24.1 μm and the presence of kaolinite, quartz, hematite, muscovite, microcline main mineralogical phases identified.

Keywords: Clay; Characterization; Cosmetic Formulations.