ARGILAS COSMÉTICAS COMERCIALIZADAS EM JUAZEIRO DO NORTE – CE: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Magno de Lima Silva[1], Sara Ferreira dos Santos[2]

[1]*Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte - CE, Brasil (magnolima9@gmail.com)*
[2]*Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte - CE, Brasil*

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo caracterizar duas amostras de argilas cosméticas (cinza e verde), no sentido de se conhecer suas propriedades térmicas e estruturais. As curvas de TGA demostraram quatro eventos térmicos para argila verde (perdas de água, matéria orgânica, etc.) e dois para argila cinza (CO_2 de materiais carbonáticos). Os espectros de FTIR confirmaram bandas de vibrações típicas do argilomineral caulinita e minerais como calcita e quartzo, além de matéria orgânica e água.

Palavras-chave: argilas; cosméticos; caracterização

INTRODUÇÃO

Graças às suas características intrínsecas, as argilas vêm conquistando seu espaço na indústria para a produção de formulações farmacêuticas na forma de sólidos (comprimidos e pós), líquidas (suspensões e emulsões) e semi sólidas (pomadas e cremes), destinado tanto para a administração via oral ou tópica (CARRETERO; POZO, 2010).

Habitualmente, as argilas para uso cosmético são extraídas de jazidas a céu aberto e encaminhadas às indústrias onde são manipuladas e processadas para retirada de compostos indesejáveis (diferentes rochas, pedras e outros materiais grosseiros); logo após, são selecionadas e analisadas para verificação de presença de fungos, leveduras e bactérias que possam conter, isso é feito para evitar qualquer tipo de contaminação; e, posteriormente, são transportadas para uma área de secagem (LANGREO, 1999).

As matérias-primas empregadas na fabricação de produtos cosméticos como excipientes ou como substâncias ativas, devem atender exigências relativas à segurança da saúde e necessitam apresentar principalmente inocuidade química e microbiológica. Assim, deve haver: (i) controle durante a seleção destas matérias-primas, que devem possuir propriedades químicas, coloidais e reológicas adequadas; (ii) beneficiamento, incluindo os processos de lavagem e purificação, com intuito de aumentar a pureza destes minerais; (iii) além do controle de metais pesados que podem ser severamente prejudiciais à saúde. Devido a essas exigências requeridas de segurança, dos 4500 minerais conhecidos e elucidados até hoje, apenas 30 são utilizados na indústria farmacêutica e de cosméticos (CARRETERO; POZO, 2010).

As argilas possuem diversos benefícios devido às suas propriedades, dentre eles os mais conhecidos relacionados aos cosméticos e que utilizam como base esta matéria-prima estão: a purificação e remineralização da pele, ação tensora, anticaspas, cicatrizante e eficácia no combate a oleosidade da pele. Tais benefícios se relacionam a produtos para o corpo, cabelo e cremes faciais em geral (VALENZUELA; CASSAROTTE, 2009).

A quantidade de óxidos que compõem uma determinada argila geralmente influencia na sua aparência, o que faz com que possam ser encontradas nas mais diferentes cores como: amarela, roxa, branca, marrom, cinza, verde, preta, etc. No ramo cosmético e farmacêutico, as argilas são usualmente classificadas pela sua cor e finalidade cosmética a que se destinam, dependendo da sua composição química.

Esse estudo teve como objetivo realizar a caracterização térmica por Análise Termogravimétrica (TGA) e espectroscópica através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de duas argilas cosméticas, a fim de se verificar as propriedades específicas dessas amostras em função da temperatura, bem como se determinar os grupos funcionais presentes nas mesmas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Duas argilas comercializadas para uso cosmético, usualmente designadas para tratamentos faciais, nas colorações cinza e verde, foram adquiridas em uma casa de produtos naturais da cidade de Juazeiro do Norte – CE. Sem passar por quaisquer tratamentos prévios as amostras foram submetidas a Análise Termogravimétrica e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Cariri.

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de termogravimetria (TGA) Shimadzu TGA-50H, com fluxo de 50 mL/min em atmosfera de N_2, taxa de aquecimento 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. A massa de amostra foi de aproximadamente 10 mg para cada experimento.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Spectrum Two, operando em intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} por meio de prensagem das amostras em pastilhas de KBr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras cinza e verde são mostrados na Figura 1. É possível perceber que o perfil dos espectros é bastante distinto, apresentando semelhança em apenas algumas bandas, podendo se tratar de variações na composição química das mesmas.

Segundo Rêgo *et al*. (2010) as principais frequências responsáveis pelo espectro de absorção dos argilominerais são: as ligações do hidrogênio dos grupos estruturais O-H, as vibrações Si-O e Al-O nas subcamadas tetraédricas e octaédricas e outros óxidos minerais associados.

As bandas em 3696 e 3621 cm^{-1} na argila cinza e as encontradas em 3700 e 3626 cm^{-1} na argila verde possivelmente estão associadas a deformações axiais de grupos O-H das folhas octaédricas e tetraédricas da caulinita (GIRARDI, 2013). Ainda, as observadas em 794 e 750 cm^{-1} também são típicas desse argilomineral, que de acordo com Couceiro e Santana (1999) pode se apresentar de forma bem cristalizada e/ou pouco substituída.

A banda a 3445 cm^{-1} na argila verde é característica de vibrações de estiramento O-H devido a água adsorvida (SALES *et al*., 2009). A água adsorvida também é indicada pela vibração de deformação do grupo H-O-H em 1637 cm^{-1} (FOLETTO *et al*., 2000). Na argila cinza essa banda se apresenta com fraca absorção, indicando menor quantidade de água.

Na argila verde a banda em 909 cm^{-1} é atribuída a deformação angular da superfície interna de Al-O-H. E as bandas a 693 e 473 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações de deformação angular Si-O. Já a banda visualizada a 534 cm^{-1} está associada a deformação angular de Si-O-Al. Na argila cinza também se observa banda semelhante em 535 cm^{-1} de Si-O-Al (BALDUINO, 2016).

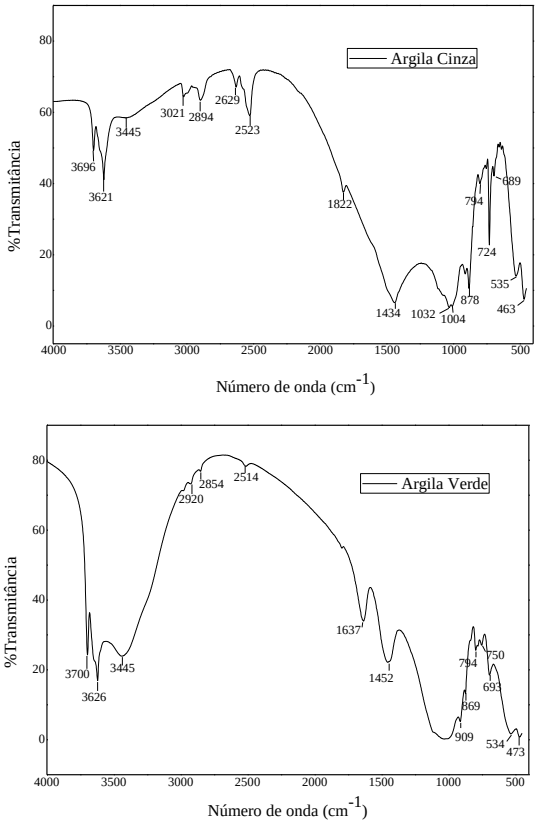

Figura 1. (a) Espectro de FTIR da argila cinza; (b) Espectro de FTIR da argila verde.

Observa-se na argila cinza uma banda a 1032 cm^{-1} característica da vibração Si-O e em 463 cm^{-1} uma banda referente à vibração Si-O-Si (MACHADO *et al*., 2018). A banda de absorção em 878 cm^{-1} é similar ao de materiais compostos por carbonatos de Ca e Mg (GAIO, 2014). Uma banda menos intensa a 869 cm^{-1} pode ser visualizada na argila verde, a qual é característica do grupo CO_3^{-2} de calcita presente no material (PAIVA, 2013).

Paiva (2013) relata que regiões de pouca intensidade nos intervalos 2551 – 2518,9 cm^{-1} e 1828,2 – 1811,6 cm^{-1} correspondem a vibrações de carbonatos na forma de $CaCO_3$. Pode-se perceber bandas desse tipo em 2514 cm^{-1} na argila verde e em 2523 e 1822 cm^{-1} na argila cinza.

Absorções próximas de 1400 cm^{-1} como as evidenciadas em 1434 e 1452 cm^{-1} para as amostras cinza e verde respectivamente, são típicas de estiramento assimétrico do íon carbonato (CO_3^{-2}) quando influenciado pelo cátion Ca^{2+}, da calcita e pelos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na dolomita (SILVA;

HANKEN; RAPOSO, 2017; BARROS *et al*., 2016). Ainda, na argila cinza absorções em 3021 e 2894 cm^{-1} referem-se ao grupo iônico CO_3^{-2} no estado amorfo, porém estas estão deslocadas quando comparadas com um carbonato de cálcio puro de referência que apresenta bandas em 2981 e 2873 cm^{-1} (DQI – UFRJ, 2021).

Por fim, o espectro da argila verde exibe bandas sutis em 2920 e 2854 cm^{-1} atribuídas a estiramentos simétricos do grupo C-H referente a matéria orgânica (SILVA; HANKEN; RAPOSO, 2017).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 2 mostra os resultados gráficos das análises termogravimétricas das argilas cinza e verde, respectivamente. Novamente ambas demonstram comportamento térmico diferente entre si.

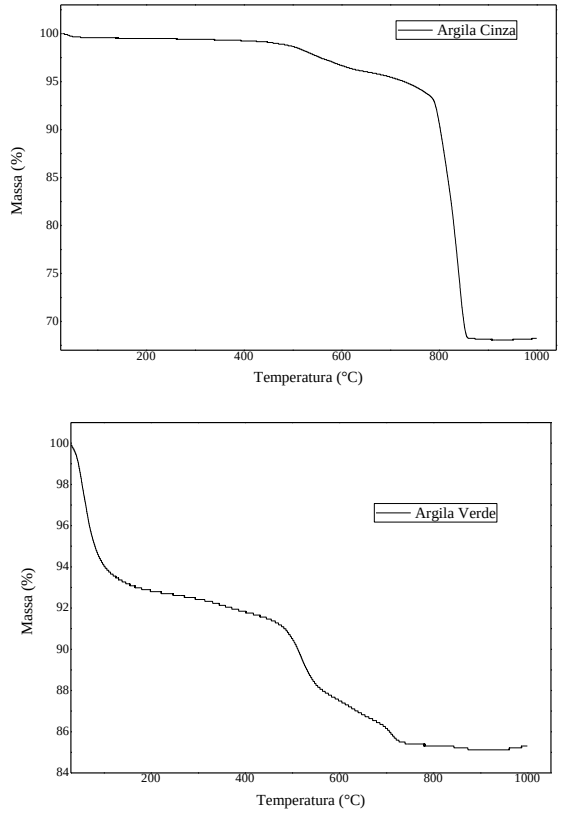

Figura 2. (a) Curva TGA da argila cinza; (b) Curva TGA da argila verde.

A curva apresentada para a amostra de argila cinza mostra dois eventos térmicos, o primeiro com perda de massa de 11,10 % entre 780,21 °C e 824,60 °C. E o segundo com perda de 14,2 % no intervalo de 824,60 °C a 860,96 °C. Tais eventos são característicos de materiais carbonáticos, onde nas temperaturas em torno de 800 °C há a eliminação de CO_2 (REBMANN; SALVETTI, 1999). O que ressalta as afirmações ditas anteriormente junto ao espectro de infravermelho, que a amostra de argila cinza possui bandas características de carbonatos, porém a TGA sugere maiores teores destes em relação a argila verde. Essa hipótese deve ser confirmada através de análise mineralógica.

Já a curva obtida para a amostra de argila verde mostra a ocorrência de quatro eventos térmicos. Uma primeira perda de massa de 6,05 % com início em 28,16 °C e término em 104,22 °C, sendo esta referente a água livre e adsorvida presente na amostra. Uma perda sutil de 1,14% com início em 180,06 °C e término em 400,10 °C relacionada a matéria orgânica (MAIA *et al*., 2000). Outra perda de massa de 2,84 % é vista na faixa com início em 484,51 °C e término em 556,32 °C, podendo estar associada a desidroxilação do argilomineral caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) e formação de metacaulinita ($Al_2O_3.2SiO_2$) esta última, uma fase amorfa (RODRIGUES *et al*., 2019). Já a quarta e menor destas, de 0,85 % com início 689,54 °C e término em 731,11 °C, provavelmente é devido a descarbonatação (ALVES *et al*., 2004). Esta amostra possui perdas de massa mais características de materiais argilosos e estas podem ser confirmadas pelas bandas de vibração da análise de FTIR vista anteriormente.

CONCLUSÃO

As duas amostras apresentaram comportamento térmico diferenciado, tanto em relação aos eventos térmicos, quanto aos teores de perda de massa. Na argila verde houve decomposição térmica em quatro etapas sendo essas decorrentes de perdas de água, matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos. A argila cinza por sua vez, demonstrou um perfil térmico em duas etapas, ambas resultantes da eliminação de CO_2 de materiais carbonáticos.

Na análise de FTIR foram confirmadas as seguintes bandas de vibrações: O-H, Si-O, Si-O-Si, Al-O-H, Si-O-Al e CO_3^{-2} as quais são pertencentes a grupos funcionais encontrados nas estruturas das duas amostras investigadas. Esses grupamentos podem ser atribuídos ao argilomineral caulinita e minerais como calcita, dolomita e quartzo. Na argila verde foram percebidos também estiramentos de grupos C-H referentes a matéria orgânica. A mesma provavelmente apresenta maior teor de água adsorvida em relação a amostra de coloração cinza.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. L. *et al*. Caracterização térmica da argila de Angélica/MS. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. **Anais** [...]. Curitiba: ABCERAM, 2004.

BALDUÍNO, Ana Paula Zenóbia. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. 57 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde, Universidade Federal de Goiás (UFG), Jataí, 2016.

BARROS, F. B. M. *et al*. Estudo comparativo da moagem ultrafina de calcário metamórfico e sedimentar em moinho planetário de bolas. *In*: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 4., 2016, João Pessoa. **Anais** [...]. João Pessoa, 2016.

CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**. v. 47, n. 3-4, p. 171- 181, fev. 2010.

COUCEIRO, Paulo Rogério da Costa; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita em solo da Amazônia: caracterização e permutabilidade. **Acta Amazônica**. v. 29 n. 2. p. 267-275, 1999.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (DQI – UFRJ). **Banco de espectros no infravermelho**, 2021. Disponível em: https://dqi.iq.ufrj.br/CaCO3_KBr.html Acesso em: 26 maio 2021.

FOLETTO, Edson Luiz *et al*. Caracterização de duas argilas naturais esmectíticas argentinas através de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais** [...]. São Pedro: ABCERAM, 2000.

GAIO, Lucas Machado. **Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas, Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2014.

GIRARDI, Franciélle. **Modificação superficial de argila caulinítica: oclusão de agentes tensoativos**. 2013. 113 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2013.

LANGREO, Núria. **Salud y Belleza con Arcillas, fangos y algas**. Barcelona: Tikal, 1999.

MACHADO, M. C. P. *et al*. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. **Cerâmica**. v. 64, n. 370, p. 207-2013, abr/jun. 2018.

MAIA, L. J. Q. *et al*. Caracterização térmica de argilas da cidade de Costa Rica no estado de Mato Grosso do Sul. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais** [...]. São Pedro: ABCERAM, 2000.

PAIVA, Raphael Martins. **Síntese e caracterização de nanopartículas de calcita puras e dopadas com manganês**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró, 2013.

REBMANN, Markus Samuel; SALVETTI, Alfredo Roque. Efeito da adição de carbonatos em corpos cerâmicos – Defeitos devido à formação de fases não estáveis. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais** [...]. Florianópolis: ABCERAM, 1999.

RÊGO, S. A. B. C. *et al*. Caracterização química e mineralógica dos argilominerais que recobrem as jazidas de gipsita na região de Araripina – PE e sua utilização na indústria de pigmentos cerâmicos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais** [...]. Foz do Iguaçu: ABCERAM, 2010. p. 112-123.

RODRIGUES, L. R. *et al*. Resíduo do processo Kraft (dregs) como matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 162-169, jan/mar. 2019.

SALES, J. L. *et al*. Caracterização térmica e espectroscópica de argilas para uso em áreas críticas de enfermarias hospitalares. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais** [...]. Guarujá: ABCERAM, 2009.

SILVA, P. S.; HANKEN, R. B. L.; RAPOSO, C. M. O. Vermiculitas da região do nordeste brasileiro: análise comparativa. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais** [...]. Guarujá: ABCERAM, 2009.

VALENZUELA, Maria das Graças; CASSAROTTE, Ana Rachel Bernardes. **Caracterização de argilas funcionais para cosméticos**. Trabalho acadêmico (Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.