



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL JATAÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE

ANA PAULA ZENÓBIA BALDUINO

**Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso
cosmético**

JATAÍ
2016

ANA PAULA ZENÓBIA BALDUINO

**Estudo da caracterização e composição de argilas de uso
cosmético**

Dissertação apresentada a
Universidade Federal de Goiás –
Regional Jataí, como requisito parcial
para a obtenção do título de mestre em
Ciências Aplicadas à Saúde (Área de
concentração: Novos Materiais e
Metodologias Aplicadas à Saúde).

Orientador: Dr. Giovanni Cavichioli
Petrucelli

**JATAÍ
2016**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Zenóbia Balduino, Ana Paula
Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético
[manuscrito] / Ana Paula Zenóbia Balduino. - 2016.
xiv, 57 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional
Jataí, Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde,
Jataí, 2016.

Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras,
lista de tabelas.

1. argilas cosméticas. 2. máscaras faciais. 3. metais pesados. I.
Cavichioli Petrucelli, Giovanni, orient. II. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Ana Paula Zenóbia Balduino				
E-mail:	anapaulazb@hotmail.com				
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não					
Vínculo empregatício do autor	Bolsista				
Agência de fomento:	Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior			Sigla:	CAPES
País:	Brasil	UF:	GO	CNPJ:	024023721-84
Título:	Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético				
Palavras-chave:	Argilas cosméticas, máscaras faciais e metais pesados				
Título em outra língua:	Study the characterization and composition of cosmetic use clays				
Palavras-chave em outra língua:	Cosmetic clays, face masks and heavy metals				
Área de concentração:	Novos materiais e metodologias aplicadas à saúde				
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	06/05/2016				
Programa de Pós-Graduação:	Ciências Aplicadas à Saúde				
Orientador (a):	Giovanni Cavichioli Petrucelli				
E-mail:	gpétrucelli@hotmail.com				
Co-orientador (a):*					
E-mail:					

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 27 / 05 / 2016

Assinatura do (a) autor (a)

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS JATAÍ



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE
Rod. BR 264, km 192 - n. 3300, Setor Educacional
76.521-515 – JATAÍ/GO – Brasil

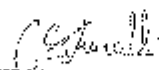
ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 06 dias do mês de Maio do ano de 2016, às 15:00 no auditório de pós-graduação, realizou-se a sessão pública de defesa de dissertação, intitulada "Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético", de autoria da Candidata Ana Paula Zanêtti Salazar, aluna do Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde, em nível de Mestrado. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos professores: Giovanni Cavistral Petrucelli, Presidente, Liliane Nebo e Gildiberto Mendonça de Oliveira. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, os membros da banca consideraram o projeto de dissertação:

☒ aprovado

☐ reprovado

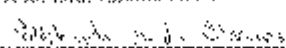
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Giovanni Cavistral Petrucelli (presidência e orientador)



Prof.ª. Dra. Liliane Nebo



Prof. Dr. Gildiberto Mendonça de Oliveira

Foi concedido um prazo máximo de 30 dias, a contar da data de defesa, para que o candidato(a) efetue as correções sugeridas pela Comissão Examinadora e apresentar o trabalho em sua versão definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão.

*À minha amada família, pelo apoio incondicional,
carinho e força ao longo da elaboração deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pela possibilidade de concluir mais uma etapa dos meus objetivos.

Agradeço aos meus amados pais, Antonio Roberto Balduino e Vanderlice dos Santos Balduino por me amarem e apoiarem todos meus projetos, amo vocês.

Agradeço a minha maninha Vanessa Cristina Balduino pelo amor e companheirismo, te amo.

Ao programa de Pós-graduação em Ciências Aplicadas a Saúde da Universidade Federal de Goiás pela minha formação acadêmica.

Ao meu orientador Prof Dr Giovanni Cavichioli Petrucelli pela confiança, paciência e orientação.

Aos professores Gildiberto, Douglas e Tatiane por sanar algumas dúvidas cruciais para o seguimento deste trabalho.

Ao professor Alexandre pela disponibilidade de realizar as medidas no LNLS e por sempre sanar dúvidas referentes a DRX e FRX, muito obrigada.

Ao técnico do laboratório de física, Thiago pela prestatividade e amizade acompanhando-me nas diversas análises realizadas na Central Analítica do curso de Física.

Aos professores do curso de química da regional jataí, pelo convívio, ensinamentos e amizade.

Aos professores e colegas do programa de pós-graduação de ciências aplicadas à saúde em especial a amiga Débora por ter dado força em momentos cruciais para seguir adiante nesta jornada, obrigada de coração.

Aos colegas de bancada em especial ao amigo Elter pela prestatividade e amizade, ao amigo Elton pelos conselhos e ensinamentos, a amiga Lisandra por ser uma pessoa tão divertida, a amiga Jessica pelas conversas, a amiga Sara pelos conselhos, ensinamentos e momentos de descontração.

Enfim agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

A coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES), pela bolsa concedida.

Tenho em mim todos os sonhos do mundo.

Fernando Pessoa

RESUMO

No presente estudo objetivou-se analisar amostras de argilas cosméticas (branca, vermelha e verde) usadas em tratamentos faciais com relação à composição química, avaliando a existência de metais potencialmente tóxicos para a saúde, regulados pela resolução RDC nº 48 da ANVISA e suas respectivas concentrações por fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF). Para a análise estrutural, as amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) convencional e de alta resolução e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para a determinação dos argilominerais formadores e impurezas presentes para cada amostra. Além disso, avaliou-se a biodisponibilidade dos metais nas amostras pelo método proposto por Rodriguez e Diaz, pelo teste de liberação de metais por tratamento ácido. A análise de EDXRF para as argilas analisadas apontaram a presença de 5 (Ba, Cr, Pb, Nd e Zr) metais regulados pela resolução ANVISA RDC nº 48 como proibidos. A análise de DRX para as amostras *in natura* das argilas apontaram a presença dos argilominerais caulinita, illita, haloisita, diquita, montmorilonita e mica muscovita e a presença de impurezas minerais. Ao avaliar a disponibilidade dos metais nocivos presentes nas amostras pelo tratamento ácido este apontou pela técnica de DRX a diminuição progressiva e a perda da cristalinidade dos picos referentes às impurezas minerais. Na análise de FTIR para as amostras *in natura* destaca-se a banda na região de 1382 cm^{-1} presente na forma de impureza, e sua remoção após tratamento ácido. Conclui-se, portanto que estas argilas possuem alguns metais indesejáveis em sua composição, e ao realizar um ataque ácido estas espécies se tornam disponíveis, podendo ocasionar problemas a saúde, sendo necessário um maior rigor no controle de qualidade por se tratar de um produto de uso contínuo.

Palavras chaves: argilas cosméticas, máscaras faciais e metais pesados.

ABSTRACT

In the present study aimed to analyze samples of cosmetic clays (white, red and green) used in facial treatments with regard to chemical composition, assessing the existence of potentially toxic metals to health, regulated by RDC Resolution nº 48 of ANVISA and their fluorescence concentrations of X-ray energy dispersive (EDXRF). For structural analysis, samples were characterized by diffraction techniques X-ray (XRD) and conventional, high-resolution laser spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), for determining the clay forming and impurities for each sample. In addition, we evaluated the bioavailability of metals in samples by the method proposed by Rodriguez and Diaz the release test metals by acid treatment. The EDXRF analysis for the analyzed clays showed the presence of 5 (Ba, Cr, Pb, Nd and Zr) metals regulated by ANVISA Resolution RDC nº 48 as prohibited. XRD analysis of the fresh samples showed the presence of clays of the kaolinite, illite, halloysite, dickite, montmorillonite and mica muscovite the presence of mineral impurities. In assessing the availability of harmful metals present in samples by treating this acid pointed by XRD technique the progressive decline and the loss of crystallinity of the peaks relating to mineral impurities. In FTIR analysis for fresh samples stands out the band in the region 1382 cm^{-1} present as an impurity and its removal after acid treatment. It follows therefore that these clays have some undesirable metals in its composition, and to carry out an acid attack these species become available and may cause problems to health, requiring more rigorous quality control because it is a product of continuous use.

Keywords: cosmetic clays, face masks and heavy metals.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de unidades básicas de uma a) folha tetraédrica e uma b) folha octaédrica que formam os argilominerais (adaptada de Murray, 2007)..	6
Figura 2: Representação esquemática de um argilomineral a) 1:1 e b) 2:1 (adaptado de Aguiar et al, 2002).	6
Figura 3: Corte longitudinal de um tubo de raio X tradicional adaptado de Cullity, 1956.	15
Figura 4: Produção de raios-X em nível atômico. Adaptado de Bleicher; Sasaki, 2000.	15
Figura 5: Espectro de raios X contínuo e característico para o molibdênio a 35 kV. A direita é detalhado o dubleto $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ referente a linha K_{α} (adaptado de Cullity, 1956).	16
Figura 6: Geração de radiação síncrotron (Als-Nielse; Mcmorrow, 2011).	17
Figura 7: Difração de raios X por um cristal (Bleicher; Sasaki, 2000).	19
Figura 8: Modos de vibração molecular. Sinais + e – indicam movimentos perpendiculares ao plano do papel (Lima, 2015).	20
Figura 9: Representação do efeito fotoelétrico (Adaptada de Bortoleto, 2007).	23
Figura 10: Transições características de FRX.	23
Figura 11: Esquema simplificado de um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa (Filho, 1999).	24
Figura 12: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila branca. b) Carta cristalográfica caulinita PDF-1-527.	30
Figura 13: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila vermelha. b) Carta cristalográfica caulinita PDF- 2-105.	31
Figura 14: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila verde. b) Carta cristalográfica mica (muscovita) PDF-2-467.	32
Figura 15: a) Dados de difratometria de raios X da argila branca LNLS. b) carta cristalográfica caulinita PDF-1-527.	34
Figura 16: a) Dados de difratometria de raios X da argila vermelha LNLS. b) Carta cristalográfica quartzo PDF-2-471.	35
Figura 17: a) Dados de difratometria de raios X da argila verde LNLS. b) carta cristalográfica da mica-muscovita PDF-2-467.	36
Figura 18: Dados de difratometria de raios X da argila branca tratada	37
Figura 19: Dados de difratometria de raios X da argila vermelha tratada	37
Figura 20: Dados de difratometria de raios X da argila verde tratada	37
Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho: a) argila branca b) argila vermelha e c) argila verde.	38
Figura 22: Grau de cristalização da caulinita (Silva e Santana 2013).	40
Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila branca: a)Natural b)Tratada 4h c)Tratada 6h.	42
Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila vermelha: a)Natural b)Tratada 4h c)Tratada 6h.	42

Figura 25: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila verde: a) Natural b)Tratada 4h c)Tratada 6h	43
Figura 26: Espectro de fluorescência de raios X da argila branca.	45
Figura 27: Espectro de fluorescência de raios X da argila vermelha.....	46
Figura 28: Espectro de fluorescência de raios X da argila verde.	47

ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (tipo), grupo (grupo) com carga da fórmula (X), subgrupo e exemplos das espécies.	8
Quadro 2: Classificação das argilas quanto à cor e sua respectiva composição e finalidade.	10
Quadro 3: Classificação do grau de risco de acordo com a Resolução RDC nº 79 da ANVISA	11
Quadro 4: Concentração em mg Kg-1 máximas toleradas de alguns metais e seus possíveis danos a saúde ao excederem esse limite.	14
Quadro 5: Composição obtida por difração de raios X da argila branca convencional e de alta resolução.	29
Quadro 6: Composição obtida por difração de raios X da argila vermelha convencional e de alta resolução.	31
Quadro 7: Composição obtida por difração de raios X da argila verde convencional e de alta resolução.	32
 Tabela 1: Principais bandas que aparecem nos espectros de IV para as amostras de argila branca, vermelha e verde.	 39
Tabela 2: Concentração de elementos encontrados nas argilas verde, vermelha e branca por EDXRF.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EC	<i>European Commission</i>
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
IARC	<i>International agency for research on cancer</i>
JCPDS	<i>Joint comitee on poder diffraction standards</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
PDF	<i>Powder diffraction file</i>
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada

LISTA DE SÍMBOLOS

n^0	número
g.cm^{-3}	gramas por centímetros cúbicos
ppm	partes por milhão
ppb	partes por bilhão
mg.Kg^{-1}	miligramas por quilogramas
Å	angström
$K\alpha$	linha de emissão
$K\beta$	linha de emissão
$L\alpha$	linha de emissão
$L\beta$	linha de emissão
n	ordem de difração
λ	comprimento de onda
d_{hkl}	distância interplanar
sen	seno
θ_{hkl}	semi ângulo de difração
cm	centímetro
μm	micrômetro
V	estiramento ou deformação axial
δ	deformação angular
cm	centímetro
nm	nanômetros
keV	mil elétrons-volt
mol.L^{-1}	mol por litro
g	gramas
mL	mililitros
°C	graus Celsius
h	horas
®	marca registrada
kV	quilovolt
mA	miliampère
s	segundos

mm	milímetros
mg	miligrama
μA	microampére
%	porcentagem

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 ARGILAS	4
3.2 ARGILOMINERAIS	5
3.3 CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DAS ARGILAS.....	6
3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS.....	7
3.5 ARGILAS COSMÉTICAS.....	8
3.6 LEGISLAÇÃO GERAL PARA COSMÉTICOS	10
3.7 CONTAMINANTES E OS PREJUÍZOS PARA A SAÚDE	12
3.8 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DAS ARGILAS COSMÉTICAS	14
3.8.1 Difração de raios X.....	14
3.8.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	19
3.8.3 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF)	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS PARA SEREM ANALISADAS	26
4.2 TESTE DE LIBERAÇÃO DE METAIS POR TRATAMENTO ÁCIDO	26
4.3 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (CONVENCIONAL)	26
4.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO (LNLS)	27
4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	27

4.6 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (CONVENCIONAL)	29
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO (LNLS)	33
5.3 TESTE DE LIBERAÇÃO DE METAIS POR TRATAMENTO ÁCIDO	36
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA A AMOSTRA <i>IN NATURA</i>	38
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA AMOSTRAS TRATADAS.....	41
5.6 ANÁLISE DE EDXRF PARA AS ARGILAS	43
6 CONCLUSÃO	49
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

As argilas são objetos de estudo de várias áreas como a química, agronomia, mineralogia e tecnologia dos materiais, por ser uma matéria prima de ocorrência natural e abundante, abrangendo um amplo espectro de produtos. Elas são utilizadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, carreadora de medicamentos e excipientes na indústria farmacêutica ou mesmo em processos de remediação de solos (BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006; TEIXEIRA-NETO, E ; TEIXEIRA-NETO, A, 2009)

As argilas fazem parte dos vários tipos de solos e são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, impurezas na forma de sais e minerais residuais e amorfos. Elas podem ser encontradas em diversos tipos de solos devido a sua disposição estrutural (camada 1:1 e 2:1), cores (branca, verde, vermelha, etc.) e pelos diferentes tipos de metais que a compõem, que contribuem para funções específicas ao uso que se destina. As argilas são muito utilizadas em tratamentos estéticos por apresentarem funções características como absorção de impurezas, hidratante, tensora dentre várias outras (SANTOS,1989; SILVA, 2011; TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A; 2009).

As argilas com finalidades terapêuticas são utilizadas desde os primórdios da civilização para tratamento de feridas, inibição de hemorragias, picadas de animais e em tratamentos estéticos. As máscaras faciais argilosas são as preparações cosméticas mais antigas usadas para tratamentos de beleza (MATTIOLI et. al, 2016; SILVA, 2011).

A composição mineralógica e sua forma estrutural é o que define suas diferentes propriedades, assim cada argila carrega em si propriedades distintas tais como: elevada área superficial, excelente capacidade de troca catiônica, plasticidade dentre outras, isso se dá devido às variadas condições geológicas de formação, o que contribui para o grande número de espécies de argilas (MEIRA, 2001; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

As argilas utilizadas para fins cosméticos e farmacêuticos devem seguir uma série de requisitos de segurança química (pureza, estabilidade, inércia química), física (tamanho da partícula, textura) e toxicológica (controlado teor de metais

pesados). Para oferecerem produtos com alto grau de qualidade (BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006; MATTIOLI et. al, 2016, LOPÉZ-GALINDO; VÍSÉRAS,2004).

Sendo assim, neste trabalho visa analisar quais elementos estão presentes em três amostras de argila cosmética de uso comercial e avaliar sua composição química e estrutural através das técnicas de caracterização de difração de raios-X (DRX) convencional e de alta resolução, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF) com o uso do método dos parâmetros fundamentais, e teste de liberação de metais por tratamento ácido para verificação dos metais que se tornam biodisponíveis. Avaliando através da legislação ANVISA RDC nº 48/2006 a presença de metais listados como proibidos por ocasionar danos à saúde.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo sobre a composição química e estrutural de argilas (branca, vermelha e verde) de uso comercial para preparações cosméticas, verificando a existência de metais proibidos regulados pela legislação da ANVISA RDC nº 48/2006.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição química e estrutural dos argilominerais presentes na argila de uso cosmético por meio das técnicas de difração de raios X convencional e de alta resolução (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF).
- Realizar teste de liberação de metais através da modificação da argila por tratamento ácido em diferentes tempos de ataque para verificação dos metais que se tornam biodisponíveis.
- Verificar se as argilas de estudo estão em conformidade com a legislação da ANVISA RDC nº 48/2006 acerca da presença de metais nocivos a saúde.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGILAS

As argilas fazem parte dos vários tipos de solos e são importantes constituintes da crosta terrestre, podendo ser encontrada em seu estado puro ou conjugada a outros minerais. Estas são formadas por rochas sedimentares, pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. O termo argila não tem significado genético: é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo (modificações de caráter físico (degradação) e químico (decomposição) que as rochas sofrem), da ação hidrotérmica ou se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (MELLO, 2011; ABREU, 1973; SANTOS, 1989).

O termo “argila” não possui um consenso na literatura científica, sendo difícil sua definição devido à variedade de materiais designados por argilas ou mesmos pelas várias áreas de atuação que a utilizam (químicos, mineralogistas, geólogos, agrônomos). Desta forma, como designação usual as argilas são classificadas como materiais constituídos por partículas finamente divididas formadas essencialmente por argilominerais, um material natural, terroso, de granulação fina, que quando hidratada adquire certa plasticidade. Compreendem as partículas do solo de diâmetro inferior a 2 μm das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais como: silicatos hidratados de alumínio e ferro (filossilicatos) e ainda conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, além de matéria orgânica, sais solúveis (impurezas) e partículas de quartzo, dolomita, calcita e outros minerais residuais cristalinos e não cristalinos ou mesmo amorfos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; MURRAY, 2007; SANTOS, 1989; TEIXEIRA-NETO, E ; TEIXEIRA-NETO, A, 2009).

Filossilicatos representam um grupo de minerais que são formados por compostos lamelares em que as camadas planas e estendidas estão ligadas por tetraedros de silício e oxigênio. É devido a esta formação que derivou o termo (*phyllo*), que significa constituído por folhas. Esses minerais apresentam um hábito lamelar perfeito e podem sofrer clivagens indesejadas, são originados do intemperismo de rochas e estão presentes em vários tipos de solos contribuindo para o controle da liberação de minerais e na manutenção da umidade, funções

estas indispensáveis para o crescimento das plantas. Os filossilicatos ainda possuem propriedades interessantes como: baixa densidade específica, planaridade, hábito planar, dentre outras (BADSHAD, 2011; PETRUCELLI, 2008).

3.2 ARGILOMINERAIS

Argilominerais, segundo o Comitê Internacional para Estudos de Argilas, são os minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos formados por silicatos de alumínio hidratados podendo conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, potássio e outros; são hidrofílicos conferindo propriedade de plasticidade (propriedade de um material úmido sofrer deformação sem romper, ao ser aplicada uma tensão) (MURRAY, 2007; SANTOS 1989; TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A, 2009). Desta forma, os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes: os silicatos de estrutura lamelar e os silicatos de estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar são divididos em duas famílias: a) que compreendem as camadas 1:1 que se inserem o grupo da caulinita, serpentina; e b) camadas 2:1 que se inserem o grupo das esmectitas, vermiculitas e micas. Os silicatos de estrutura fibrosa 2:1 em que se tem o grupo da paligorskita (atapulgita) e sepiolita (COELHO; SANTOS, 2007; SANTOS, 1989).

As famílias 1:1 e 2:1 são assim definidas devido a sua disposição estrutural das folhas tetraédricas e octaédricas que a compõem. Para a família 1:1 apenas uma folha tetraédrica está empilhada sobre uma folha octaédrica. Enquanto que para a família 2:1 duas folhas tetraédricas “ensanduicham” uma folha octaédrica. As folhas tetraédricas são formadas pelo átomo de silício no centro com quatro átomos de oxigênios nos vértices de um tetraedro conforme ilustrado pelo diagrama esquemático da Figura 1a. As folhas octaédricas são formadas por seis grupos hidroxílicos ou oxigênios nos vértices de um octaedro com o átomo de alumínio, magnésio ou ferro no centro, como demonstrado pela Figura 1b. (BATISTA, 2006; CHAIR et al, 1991; AUERBACH, 2004). As proporções das folhas tetraédricas e octaédricas que formam as argilas são variadas, e a sua disposição pode ser modificada para a formação do argilomineral dos mais diversos tipos de argilas (GREATHOUSE, CYGAN, 2005).

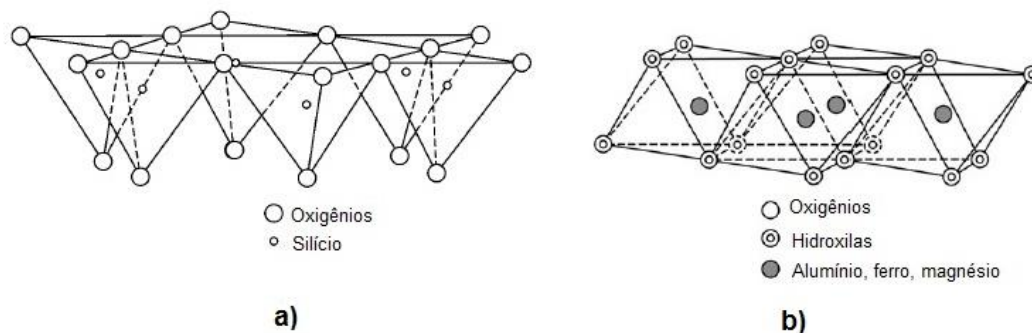


Figura 1: Diagrama esquemático de unidades básicas de uma a) folha tetraédrica e uma b) folha octaédrica que formam os argilominerais (adaptada de Murray, 2007).

A ligação entre as folhas cristalinas tetraédricas e octaédricas é o que determina as diferentes estruturas dos argilominerais como demonstrado pela Figura 2a (argilomineral 1:1) e 2b (argilomineral 2:1). As ligações químicas entre os átomos dentro da folha que formam a lamela são covalentes e consideradas forte, enquanto que, entre as lamelas adjacentes ocorrem às interações intermoleculares do tipo Van der Waals, considerada fraca, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (TIRELI, 2011; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

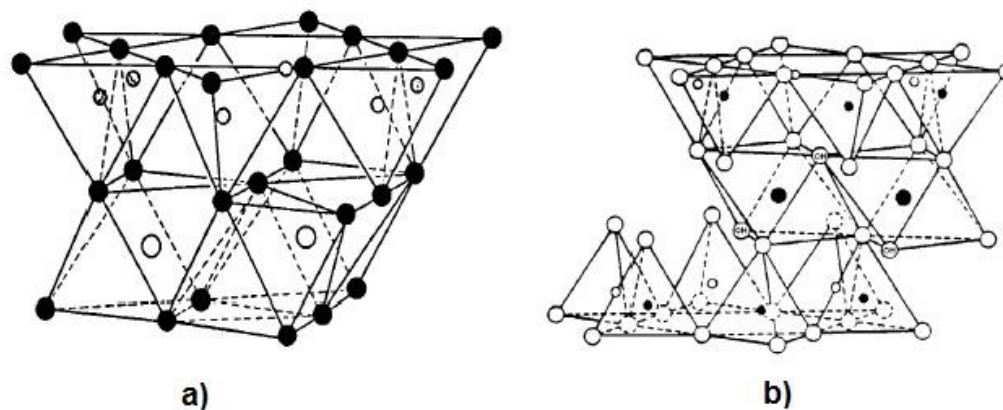


Figura 2: Representação esquemática de um argilomineral a) 1:1 e b) 2:1 (adaptado de Aguiar et al, 2002).

3.3 CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DAS ARGILAS

Pela complexidade e quantidade de diferentes argilominerais presentes nas argilas se torna muito difícil classificá-las, desta forma pode se inferir que não

existem duas argilas iguais, pois cada uma destas apresenta pelo menos uma propriedade distinta (MEIRA, 2001; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

Esta variabilidade das argilas se deve as variadas condições geológicas de formação. Entretanto, existem duas classificações para as argilas frequentemente usadas. A primeira diz respeito ao processo de formação ou modo de ocorrência, definida como argilas primárias originadas pela decomposição físico-química através dos anos da rocha matriz ao qual foi formada. Enquanto que as argilas secundárias são formadas por decorrentes sedimentações de partículas transportadas pela chuva e pelo vento, cujos depósitos se formaram distantes do local da rocha matriz (SANTOS, 1989; MEIRA, 2001).

Já para uma classificação no meio industrial e tecnológica são levadas em consideração as propriedades físico-químicas, tais como capacidade de troca de cátions, distribuição granulométrica, área superficial, plasticidade dentre outras (SANTOS, 1989).

As argilas classificadas como industriais ou tecnológicas compreendem: caulins; “ball clay” (argila plástica para cerâmica branca); argila refratária; bentonita; terra fuller; argilas comuns como as argilas para fins da construção civil (cerâmica vermelha, cimento); argilas diversas como a vermiculita; talco; pirofilita; amianto ou asbesto (SANTOS, 1989; COELHO; SANTOS, 2007; MEIRA, 2001).

3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Existem vários tipos diferentes de argilominerais, em que cada um possui propriedades químicas distintas devido a sua forma estrutural, porém cada argila possui apenas dois componentes básicos que ocorrem em suas diferentes modalidades (FERNANDEZ, 2007; ARAÚJO et al, 2006). Os argilominerais podem ser agrupados em classes com base em sua composição química e estrutura cristalina, como ilustrada no Quadro 1 (GRIM, 1953; ALVES, 2009; FONSECA; AIROLDI, 2003).

Quadro 1: Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (tipo), grupo (grupo) com carga da fórmula (X), subgrupo e exemplos das espécies.

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	Serpentina-caulin	Serpentina	Crisotila, antigorita
	X ~ 0	Caulin	Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita	Talco	Talco, willemseíta
	X ~ 0	Pirofilita	Pirofilita
	Esmeclita	Saponita	Saponita, hectorita
	X ~ 0,2-0,6	Montmorilonita	Montmorilonita, beidelita
	Vermiculita	Trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	X ~ 0,2-0,6	Dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
	Mica	Trioctaédrica	Biotita, lepidolita
2:1	X ~ 1	Dioctaédrica	Muscovita, paragonita
	Mica	Trioctaédrica	Clintonita
	X ~ 2	Dioctaédrica	Margarita
	Clorita	Trioctaédrica	Chamosita
	X ~ variável	Dioctaédrica	Donbassita
		Di, trioctaédrica	Sudoita
2:1	Sepiolita-paligorskita	Sepiolita	Sepiolita
	X ~ variável	Paligorskita	Paligorskita

Adaptada de Fonseca; Airoidi, 2003.

3.5 ARGILAS COSMÉTICAS

As argilas de uso cosmético são utilizadas para fins terapêuticos desde a pré-história devida sua abundância natural e suas características ímpares. Todavia nas últimas décadas as argilas têm se destacado no meio industrial por trazer vários benefícios à saúde humana por suas propriedades singulares (CARRETERO; POZO, 2010; CARRETERO, 2002, CARRETERO; LAGALY, 2007).

Desta forma, dos 4500 minerais conhecidos e elucidados até hoje, somente 30 são usados na indústria farmacêutica e de cosméticos, devido às exigências requeridas de segurança, estabilidade, inocuidade química e microbiológica. Com isso as indústrias têm buscado o desenvolvimento de novas classes de matérias primas argilosas com desempenhos diferenciados (CARRETERO; POZO, 2010; CARRETERO, 2002, SILVA, 2011; CHOY et. al, 2007).

Apesar dos avanços acerca do conhecimento das argilas, alguns aspectos específicos quanto à estabilidade continuam desconhecidos. A maioria dos excipientes usados na indústria farmacêutica são análogos sintéticos aos naturais, mas no caso das argilas é diferente, devido ao fato de sua síntese ser complexa e dispendiosa, é preferível o uso de argilas naturais (CARRETERO; POZO, 2010; CARRETERO, 2002, SILVA, 2011).

Na indústria farmacêutica e de cosméticos que buscam argilas com condições ideais para serem usadas em determinados produtos, estas devem possuir propriedades físicas e químicas bem definidas, sendo elas: elevada área superficial, que contribui para condições reológicas adequadas (capacidade de deformação de uma argila), alta capacidade de absorção, alta capacidade de troca catiônica, dimensão coloidal favorável, elevado índice de refração e retenção de calor, baixa dureza, adstringência, inércia química, baixa toxicidade dentre várias outras. As argilas que se enquadram neste perfil são as esmectitas, paligorskita, caulinita e talco, e por possuírem estas características são as mais usadas para produtos deste segmento (MANGONI, 2014; CARRETERO, 2002; CHOY et. al, 2007).

Devido a estas características intrínsecas, as argilas vem conquistando seu espaço na indústria para a produção de formulações farmacêuticas sólidas (comprimidos e pós), líquidas (suspensões e emulsões) e semissólidas (pomadas e cremes) destinado tanto para a administração via oral ou tópica (CARRETERO; POZO, 2010; SILVA, 2011).

Além destas características ideais para uso no ramo cosmético e farmacêutico as argilas podem ser classificadas pela sua cor e finalidade cosmética a que se destina, dependendo da sua composição química como demonstrado no Quadro 2.

Quadro 2: Classificação das argilas quanto à cor e sua respectiva composição e finalidade.

Cor	Alguns elementos presentes nas argilas	Finalidade Cosmética
Amarela	SiO ₂	Rejuvenescimento, purificação e hidratação da pele.
Bege	Rica em Si, Al, Ti E baixo teor de Fe	Adstringente, purificante (absorção de oleosidade), hidratante e cicatrizante.
Branca	Rica em Al e Si (aluminossilicato) Baixo teor de S, Fe, B, K e Ca	Clareamento da pele, cicatrizante, hidratante e auxilia na remoção de oleosidade.
Cinza	Rica em sílica	Antiedematosa (inchaços e edemas), antienvelhecimento da pele e auxilia na redução de medidas.
Marrom	Rica em Si, Al, Ti E baixo teor de Fe	Reconstituição dos tecidos, purificante, adstringente e hidratante.
Preta	Rica em Al e Si Baixo teor de Fe, Ti, Mg, Ca e Zn.	Rejuvenescimento da pele, clareamento, cicatrização e absorção de oleosidade da pele.
Rosa	Rica em Fe ₂ O ₃ e CuO	Tratamento de peles sensíveis, desidratadas, cansadas e sem viço, com ação cicatrizante e suavizante.
Verde	Fe ₂ O ₃ associado ao Ca, Mg, K, Mn, P, Zn, Cu, Al, Si, Se, Co e Mo.	Ação adstringente, tonificante, estimulante, secativa, bactericida, analgésica e cicatrizante.
Vermelha	Rica em Fe ₂ O ₃ e CuO	Rejuvenescimento da pele e redução de medidas.

Adaptada de Silva, 2011.

As argilas são formadas por metais como: alumínio, ferro, magnésio, titânio, manganês e outros; que proporcionam benefícios buscados no meio estético. Estes benefícios se dão por meio da ação adstringente, bactericida, tensora, absorção de impurezas que propiciam uma melhora da pele por remover o brilho, cobrir as manchas, renovar as células e hidratar, além de contribuir para a melhora de processos inflamatórios de furúnculos, acnes e úlceras (CARRETERO, 2002; CHOY et. al, 2007; SILVA, 2011).

3.6 LEGISLAÇÃO GERAL PARA COSMÉTICOS

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer normas e padrões de qualidade sobre limites de contaminantes, metais pesados e outros que envolvam risco a saúde, bem como o acompanhamento e execução das políticas, diretrizes e

ações de vigilância sanitária compete a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Este órgão é amparado pela lei nº6.360 de 23 de setembro de 1976 acerca de fiscalizar medicamentos, drogas, insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos (BRASIL, 1976).

Através da lei nº6.360/76, cosméticos são definidos como produtos de uso externo, destinados a proteção ou embelezamento das diferentes partes do corpo, tais como pós faciais, talcos, cremes de beleza, creme para as mãos e similares, máscaras faciais, loções de beleza, soluções leitosas, cremosas e adstringentes, loções para as mãos, bases de maquiagem e óleos cosméticos, blushes, batons, lápis labiais, preparados anti-solares, bronzeadores e simulatórios, rimeis, sombras, delineadores, tinturas capilares, agentes clareadores de cabelos, preparados para ondular e para alisar cabelos, fixadores de cabelos, laquê, brilhantinas e similares, loções capilares, depilatórios e epilatórios, preparados para unhas e outros (BRASIL, 1976).

Desta forma, a ANVISA através da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) de nº 79 de 28 de Agosto de 2000 estabelece a definição e classificação de vários produtos e propõe uma lista de substâncias proibidas e restritivas. Deste modo, diversos produtos de uso cosmético são enquadrados em quatro categorias que são: produtos de higiene, cosméticos, perfumes e produtos de uso infantil. Com base nesta categorização estes produtos foram classificados de acordo com o grau de risco que oferecem (BRASIL, 2000) como demonstrado no Quadro 3.

Quadro 3: Classificação do grau de risco de acordo com a Resolução RDC nº 79 da ANVISA

Grau de risco	Grau 1	Produtos com risco mínimo
	Grau 2	Produtos com risco potencial

Os critérios de classificação destes produtos foram definidos em função da finalidade do uso do produto, a área do corpo abrangida, o modo de uso e os cuidados observados quanto a sua utilização (BRASIL, 2000).

As argilas, objeto deste estudo são enquadradas como produtos de uso em máscaras faciais categorizada como máscara argilosa com grau de risco mínimo. Os produtos de grau 1 respondem a um decreto específico através da resolução RDC nº 343 que enquadram estes produtos nesta classe por apresentarem propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não

requeiram informações detalhadas quanto ao seu modo e restrições de uso, devida as características intrínsecas do produto, ou seja, consideram que estes produtos não oferecem nenhum tipo de risco para a saúde humana (BRASIL, 2005).

A resolução RDC nº 79 estabelece uma lista com várias substâncias proibidas, porém há outra resolução a RDC nº 48 que atualiza e acrescenta algumas outras substâncias consideradas perigosas. Nesta resolução são listadas 423 substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que estão representadas na forma de compostos orgânicos, inorgânicos, metais ou mesmo parte de animais. Esta lista é baseada em referências internacionais como a IARC (International Agency for Research on Cancer) e EC (European Commission) por se tratar de substâncias classificadas como cancerígenas, mutagênicas ou tóxicas para a reprodução. Porém, apesar desta lista ter sido atualizada, a mesma não representa todas as substâncias consideradas perigosas para a saúde humana (Brasil, 2006).

Apesar de ser uma lista baseada em referências internacionais, sendo esta incompleta se comparada a estes mesmos órgãos, como por exemplo, o regulamento da União Europeia a EC nº 1223/2009 que possui uma lista com 1328 substâncias proibidas em produtos cosméticos. A ANVISA reconhece apenas 10 metais considerados prejudiciais à saúde sendo eles: As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Nd, Tl e Zr. Porém, sabe-se que existem outros metais que em determinadas concentrações oferecem riscos para a saúde como: Co, Al, Ni que não se encontram inseridos nesta lista. Desta forma, são necessárias atualizações constantes das substâncias a estas listas, por já ser comprovado seu potencial risco para a saúde (Brasil, 2006; EC, 2009).

3.7 CONTAMINANTES E OS PREJUÍZOS PARA A SAÚDE

A expressão “metal pesado” está relacionada com um material tóxico que constitui uma fonte potencial de risco contribuindo para a poluição ao homem e ao meio ambiente. Este termo se refere a elementos químicos com peso específico superior a 5g cm^{-3} e número atômico maior que 20 podendo englobar metais, semimetais ou ametais (OLIVEIRA, 2008; ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005).

Os metais pesados estão presentes em pequenas concentrações, da ordem de parte por milhão (ppm) ou parte por bilhão (ppb) no ambiente e nos seres vivos.

Alguns metais são considerados essenciais à vida na terra, por oferecer as quantidades necessárias para a manutenção saudável do ciclo vital. Porém, quando presentes em concentrações superiores as consideradas naturais podem causar danos irreversíveis a diferentes espécies da biota e para o próprio homem, devido à questão da toxicidade que está relacionada à dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração ou absorção (TAVARES; CARVALHO, 1992; NORDBERG et. al 2007).

Os metais pesados são considerados expressivos poluentes do ecossistema, devido a sua reatividade, toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. Desta forma, tem-se aumentado o interesse em conhecer a relação entre esses elementos e algumas doenças, como também os motivos pelos quais a acumulação e toxicidade vêm aumentando nos últimos anos (ROSSO, 2013; LIMA, 2015).

O acúmulo em excesso dos metais pesados no ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação que é o processo pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidos pelo organismo enquanto que a biomagnificação (ou magnificação trófica) é o fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar. Estes dois processos encarregam-se de transformar concentrações normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem (TAVARES; CARVALHO, 1992; KEHRIG; MALM, 2011; LIMA, 2015).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 420/2009 dispõe sobre os critérios e valores orientados de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas prejudiciais à saúde. Os principais danos à saúde humana que derivam da contaminação por metais pesados estão listados no Quadro 4.

Quadro 4: Concentração em mg Kg^{-1} máximas toleradas de alguns metais e seus possíveis danos a saúde ao excederem esse limite em solos segundo a legislação CONAMA 420/2009.

Elemento	Concentração tolerada em mg.Kg^{-1}	Possível dano à saúde
Arsênio	15	Pele e sistema nervoso
Bário	150	Distúrbios gastrointestinais
Cádmio	1,3	Fígado, rins, ossos e circulação;
Chumbo	72	Rins, sistema nervoso e risco de câncer;
Cromo	75	Fígado, rins e circulação;
Cobre	60	Distúrbios gastrointestinais;
Mercúrio	0,5	Rins e sistema nervoso central;
Níquel	30	Fígado, coração e sistema nervoso;
Zinco	300	Queda no sistema imunológico, febre.

Adaptado de (Brasil, 2009).

Segundo o Quadro 4 os principais danos causados à saúde ocorrem ao se ultrapassar o limite tolerado de alguns metais, e seu efeito maléfico para várias funções do organismo. Esse fato mostra a necessidade do estudo para avaliar as concentrações destas espécies presentes no ambiente, não somente relacionadas a questões ambientais, mas também como medidas cabíveis de saúde preventiva.

3.8 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA O ESTUDO DAS ARGILAS COSMÉTICAS

3.8.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito versátil para o estudo de sólidos cristalinos como materiais eletrônicos, cerâmicos, geológicos e metais. Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto compreendido no intervalo de 0,1 a 700 Å. Esta radiação é aplicada no estudo de estruturas dos materiais no nível de distâncias interatômicas que empregam comprimentos de onda de 0,2 a 2,5 Å (SETTLE, 1997; ANTONIASSI, 2010; SCAPIN, 2003; CULLITY, 1956).

Os raios X são produzidos em tubos de vidro sob vácuo, como ilustrado pela Figura 3, em que é inserido ao tubo um filamento de tungstênio (W). O filamento de tungstênio é o cátodo, pelo qual é submetida uma diferença de potencial, gerando uma corrente elétrica de feixe de elétrons acelerados em direção a um ânodo

metálico, conhecido como alvo que pode ser de (Cu, Cr, Fe e Co). Após ser bombardeado pelos elétrons oriundos do cátodo, o ânodo emite uma nova radiação, conhecida de radiação X. Em razão de seu aquecimento pelo bombeamento de elétrons, o ânodo é resfriado por um sistema de circulação de água (ANTONIASSI, 2010; CULLITY, 1956).

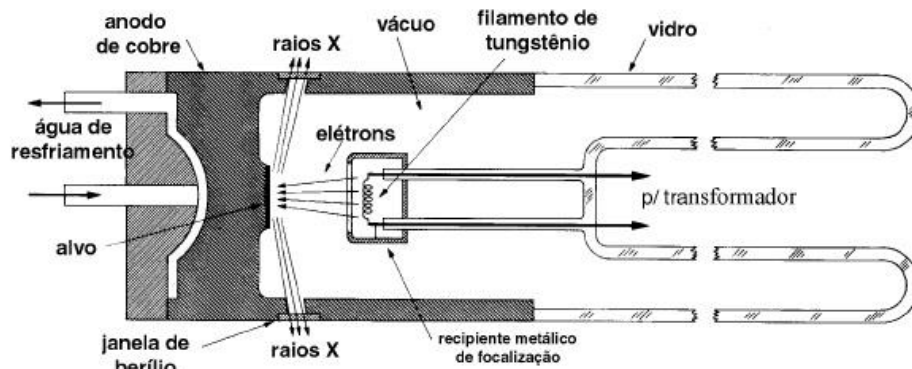


Figura 3: Corte longitudinal de um tubo de raio X tradicional adaptado de Cullity, 1956.

Desta forma a produção dos raios X, é uma consequência da colisão entre os elétrons acelerados vindo do cátodo (I) com os elétrons bombardeados no ânodo, representado pela Figura 4. O elétron bombardeado é arrancado para fora de sua camada (II) e a vacância (espaço) deixada por ele é reocupada por outro elétron, de maior energia, vindo de uma camada mais externa (III). Este ganho em energia potencial à sua camada é liberado na forma de um fóton de raios X (raios X característicos). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Adicionalmente, são também gerados raios X de energia não específica, correspondentes ao espectro contínuo (BLEICHER; SASAKI, 2000, SASAKI, 2008).

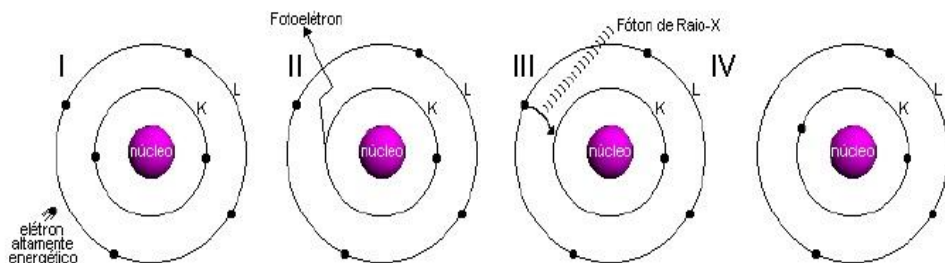


Figura 4: Produção de raios-X em nível atômico. Adaptado de Bleicher; Sasaki, 2000.

A radiação gerada no tubo de raios X não é monocromática, apresentando tanto a radiação característica do material empregado como ânodo (K_α , K_β , etc.), como também do espectro contínuo emitido pelo tubo, como demonstrado pela Figura 5.

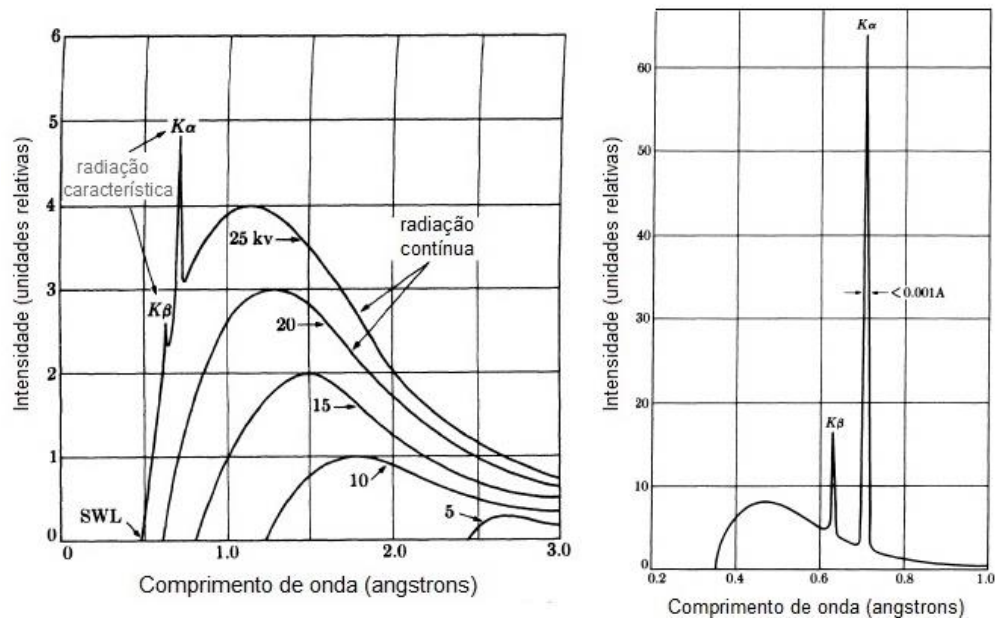


Figura 5: Espectro de raios X contínuo e característico para o molibdênio a 35 kV. A direita é detalhado o duplete $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ referente a linha K_α (adaptado de Cullity, 1956).

Sendo a radiação característica K_α de interesse na difração de raios X na forma de uma radiação monocromática, faz-se necessário remover a radiação referente a linha K_β e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo. Deste modo são utilizados filtros cujas bandas de absorção de radiação permitam. Um exemplo seria o uso de filtro monocromador empregando o princípio da difração de raios X (ANTONIASSI, 2010, BLEICHER; SASAKI, 2000).

Outra forma de gerar raios X são em aceleradores anulares conhecidos como síncrotrons, na qual circula uma corrente pulsada de elétrons de alta energia com velocidades próximas a da luz. Neste tipo de sistema a radiação síncrotron é produzida pelo movimento circular dos elétrons em velocidades relativísticas nas tangentes as curvaturas de sua trajetória como demonstrado pela Figura 6 (BLEICHER; SASAKI, 2000; GONÇALVES, 2010).

Quando os raios X atingem um material ocorre o espalhamento coerente, os raios X são espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons dos átomos. E desta forma os fótons de raios X, após a colisão com o elétron da amostra muda sua trajetória mantendo, porém o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (CULLITY, 1956; JENKINS, 1999; BLEICHER; SASAKI, 2000).

Se os átomos que geram este tipo de fenômeno estiverem arranados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, verifica-se que as relações de fase tornam se periódicas e que o fenômeno de difração dos raios X são observado em vários ângulos de incidência do feixe, desde que seu comprimento de onda λ seja da ordem de grandeza das distâncias entre os centros espalhadores, como resultados de uma interferência construtiva e ocorrendo nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (CULLITY, 1956; JENKINS, 1999).

Dessa forma a Lei de Bragg é representada pela equação a seguir:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

onde **n** representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi ângulo de difração. Os valores de d_{hkl} para compostos padrões são tabelados disponíveis em fichas no sistema do Centro Internacional de Dados de Difração ICDD antigo Comité Misto em Padrões de Difração de Pó (JCPDS) expressa em cartas (PDF) (SCAPIN, 2003).

Esta equação é representada pela Figura 7, e é possível observar que quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal de ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. Com isso tem-se um efeito cumulativo deste espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal, resulta no ângulo de maior difração, conhecidos como planos interatômicos hkl específicos para cada material cristalino. Este deve obedecer a duas condições: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; BLEICHER; SASAKI, 2000).

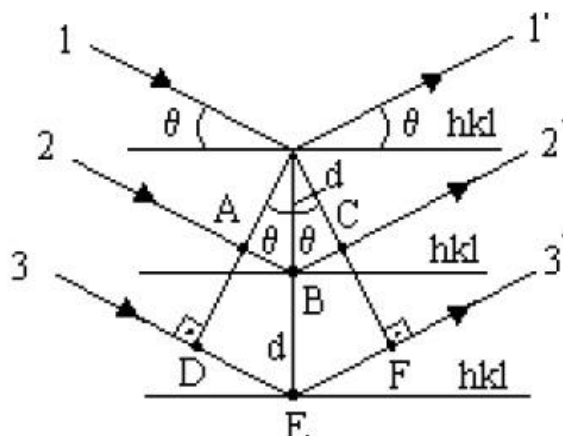


Figura 7: Difração de raios X por um cristal (Bleicher; Sasaki, 2000).

3.8.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção molecular no infravermelho é um método muito útil para investigar as ligações e propriedades químicas de minerais de argilas por se tratar de uma técnica rápida e barata que fornece boas informações acerca das ligações de formação do argilomineral em estudo. Nesta técnica é usada a radiação na região do infravermelho que compreende a radiação com número de onda na faixa de 12800 a 10 cm^{-1} , ou seja, comprimentos de onda na ordem de $0,78$ a $100\text{ }\mu\text{m}$. Desta forma as radiações compreendidas nesta faixa energética não possuem energia suficiente para promover as transições eletrônicas, diferentemente das radiações no ultravioleta, visível e os raios X (MADEJOVÁ, 2003; MADEJOVÁ; KOMADEL, 2005; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os processos de absorção de energia levam as moléculas ao estado excitado, estes como outros processos de adsorção são processos quantizados. Isso ocorre devido às moléculas absorverem somente frequências (energias) selecionadas de radiação infravermelha, pois no processo de absorção são absorvidas apenas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão (LIMA, 2015; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

Contudo, salienta-se que nem todo o material é capaz de produzir um espectro de infravermelho. Para oscilar a molécula deve ter um momento dipolar permanente e deve vibrar sobre uma ligação química (mudando o comprimento ou o ângulo de ligação), ou rotacionar sobre um eixo perpendicular à ligação. E desta

forma moléculas simétricas formadas pelo mesmo elemento não absorvem radiação no infravermelho mesmo que a frequência da radiação seja precisamente idêntica à do movimento vibracional, Pois para absorver radiação na região do infravermelho uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para transferir energia, uma ligação necessita possuir um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida. Desta forma, o dipolo elétrico oscilante da ligação pode acoplar-se com o campo magnético da radiação incidente de forma senoidal. Somente quando cumpridas essas condições o campo alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; LIMA, 2015).

Basicamente existem dois tipos de vibrações moleculares apresentado na Figura 8, os estiramentos ou deformações axiais (ν) (simétricas e assimétricas), correspondentes ao movimento rítmico de expansão e contração ao longo do eixo da ligação, e as deformações angulares ou apenas deformações (δ), nos quais ocorre uma variação no ângulo da ligação entre os átomos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002, LIMA, 2015).

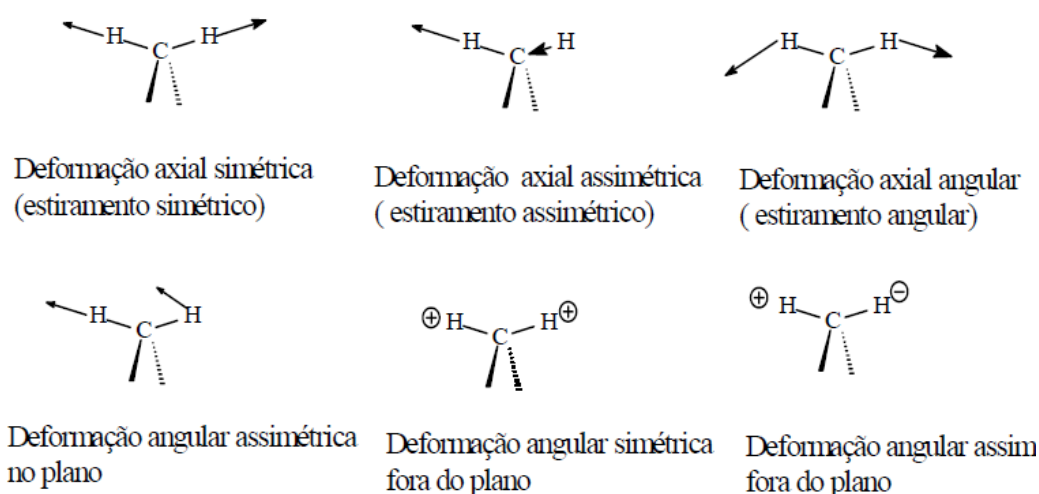


Figura 8: Modos de vibração molecular. Sinais + e – indicam movimentos perpendiculares ao plano do papel (Lima, 2015).

Grandes avanços foram alcançados em espectrofotometria de infravermelho com desenvolvimento dos espectrofotômetros de infravermelho com transformada

de Fourier (FTIR). Esse modelo de aparelho utiliza um interferômetro e explora o processo de transformação matemática estabelecida por Fourier. A FTIR apresenta a vantagem de executar análises em menores tempos com alta sensibilidade, maior precisão e reprodutibilidade espectral (capaz de gerar um espectro em menos de um segundo), permitindo ainda o uso de diferentes técnicas de refletância que são difíceis de serem implementados com instrumentos clássicos dispersivos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ; 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002, BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

Atualmente a maioria dos espectrofotômetros utiliza a transformada de Fourier, pois as medidas realizadas possuem uma melhor razão sinal ruído. A faixa normalmente utilizada para a análise dos argilominerais é representada pela região média do infravermelho que compreende a faixa de $4000-300\text{ cm}^{-1}$ onde aparecem os modos de vibração fundamentais (FIORINI, 2000; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002, BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito útil para o estudo dos grupos funcionais que compõem a estrutura dos argilominerais, além de ser uma ferramenta complementar a técnica de difração de raios X para a detecção de impurezas minerais (na forma de sais) (MADEJOVÁ, KOMADEL, 2005) e a avaliação do grau de cristalização do argilomineral (ordenado, desordenado) (DECARREAW, 1980). Além de acompanhar as mudanças provocadas por modificações químicas (tratamento ácido), avaliando o comportamento das impurezas minerais (MADEJOVÁ, 2003; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006)

3.8.3 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica instrumental que ocupa um lugar de destaque nas análises químicas, pois não necessita de um pré-tratamento da amostra e não danifica o material. Essa técnica pode ser usada em amostras na forma líquida, sólida ou pó e tem adquirido um importante papel devido às possibilidades de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração, possui um baixo custo das análises, relativa acurácia e precisão, sendo muito utilizada em análises de rotina e explorações preliminares (FILHO, 1999; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; LIMA, 2015).

A FRX permite a determinação da composição química de elementos presentes na amostra qualitativa e quantitativamente, destacando-se principalmente nas áreas que exigem um rápido perfil de constituintes metálicos e não metálicos da indústria, bem como em análises geológicas exploratórias, artes e ciências de materiais. Por ser uma técnica muito versátil, destaca-se por apresentar algumas características como: capacidade para a realização de determinações multielementares, capacidade para análise qualitativa e quantitativa, operação com amostras sólidas e líquidas, caráter não-destrutivo e insensibilidade à forma química em que as espécies se encontram (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; LIMA, 2015, SILVA, 2002).

A FRX está relacionada à intensidade da energia característica da radiação X emitida por uma amostra, irradiada com radiação eletromagnética de alta energia. A resposta analítica gera um sinal emitido pelos elementos com energias ou comprimentos de ondas específicos. Análises quantitativas podem ser realizadas de modo que essas radiações emitidas são proporcionais às concentrações das espécies. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética. (SCHWAB, 2011; NAGATA, 2001; ALEXANDRE, 2007).

O fenômeno de fluorescência de raios X baseia-se na produção e detecção de raios-X que compreendem radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação por uma fonte de raios X (tubos de raios X, indução por partículas, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc.), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para a estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia, como a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra, tem-se o fenômeno conhecido como efeito fotoelétrico como demonstrado pela Figura 9. (BORTOLETO, 2007; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002, JEKINS, 1999).

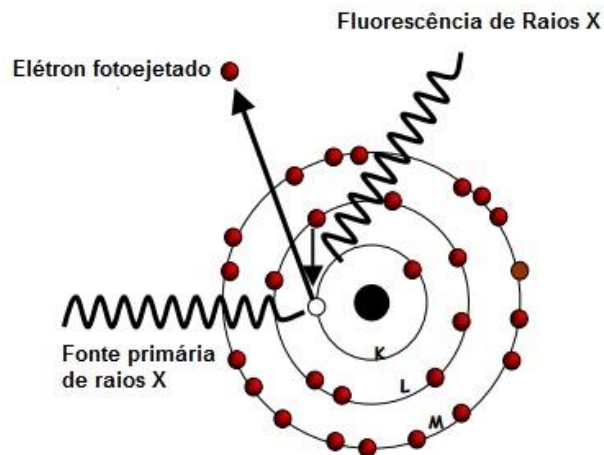


Figura 9: Representação do efeito fotoelétrico (Adaptada de Bortoleto, 2007).

O processo de produção de fotoelétrons gera uma série de transições, e cada uma delas recebe um nome característico, correspondendo a camada a qual possui a vacância eletrônica. Se a ejeção inicial ocorrer na camada K e o decaimento de um elétron preencher esta vacância tem-se emissões da série K. A origem do elétron que decai completa a nomenclatura da emissão, a primeira é denominada de α , as posteriores são β , γ , δ , etc. A Figura 10 representa as principais transições em FRX (DA-COL, 2013).

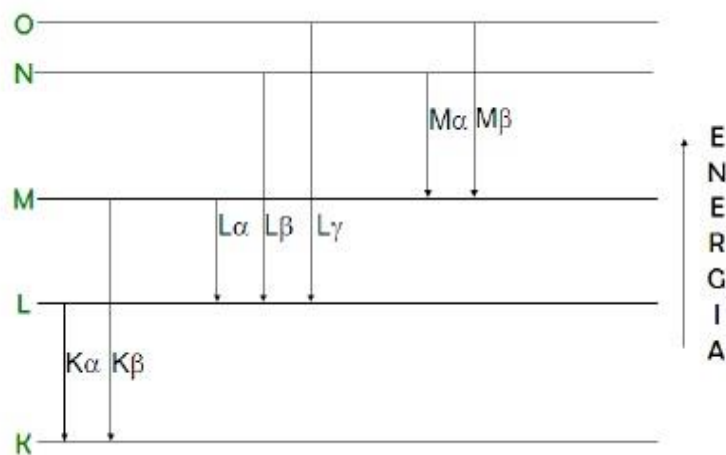


Figura 10: Transições características de FRX

A fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF) teve início com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio, capaz de discriminar raios X de energias próximas, com instrumentação menos dispendiosa e

emprego mais prático (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; LIMA, 2015; FILHO, 1999).

O espectrômetro de energia dispersiva consiste basicamente de uma fonte de raios X primária (tubo de raios X de ródio, prata, tungstênio, etc.) e de um detector semiconductor, geralmente Si(Li). Como característica o semiconductor detecta raios X com valores de energia entre 1 a 40 keV. (JEKINS,1999). Na Figura 11 apresenta um espectrofotômetro do tipo EDXRF.

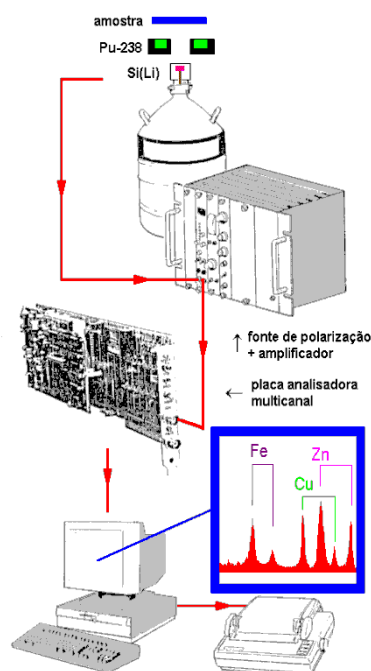


Figura 11: Esquema simplificado de um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa (Filho, 1999).

O termo “energia dispersiva” trata-se de uma técnica de detecção de raios X emitidos, efetuada por um detector de silício ou outro semiconductor, que gera um espectro de intensidade em função da energia.

A EDXRF é uma técnica muito versátil, por ser um método de análise rápido, multielementar que envolve baixo custo operacional, fornecendo resultados qualitativos e quantitativos para amostras inorgânicas e recentemente em amostras orgânicas. A técnica não atinge aos limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectroscopia de absorção ou emissão atômica e a análise por WDXRF (fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de

onda). Para contornar os problemas dos limites de detecção muitos trabalhos mencionados na literatura empregam métodos de concentração da amostra antes da análise por EDXRF (LIMA, 2015; SCHWAB, 2011; FILHO, 1999; NAGATA, 1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS PARA SEREM ANALISADAS

Utilizaram-se argilas cosméticas comerciais de três cores diferentes adquiridas de casa de produtos naturais da cidade de Jataí-GO, usadas para tratamentos faciais. As amostras foram categorizadas como argila branca, argila vermelha e argila verde e sem nenhum tratamento prévio foram caracterizadas por DRX convencional e de alta resolução, FTIR e EDXRF.

4.2 TESTE DE LIBERAÇÃO DE METAIS POR TRATAMENTO ÁCIDO

As amostras foram submetidas a um tratamento ácido empregando-se a metodologia proposta por Rodriguez e Diaz (2006). Para esse experimento foi empregada uma solução ácida de HCl 2 mol.L⁻¹ na proporção de 2,50 g de argila:25 mL de solução, em agitação sob refluxo a 90 °C ± 5°C com tempos de ataque de 4h e 6h respectivamente, as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas exaustivamente com água deionizada até estar livre de cloreto (teste com AgNO₃). Os materiais obtidos foram secos em estufa a 60 °C ± 5 °C e após 48 h foram desagregados em almofariz manual e caracterizados.

4.3 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (CONVENCIONAL)

Para a determinação estrutural das argilas realizou-se a difração de raios X, utilizando-se um difratômetro de raios X Rigaku modelo Geigerflex®, operando com uma diferença de potencial no tubo de 40 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi gerada por um ânodo de Cu (K α) com comprimento de onda λ de 1,54056 Å. A varredura foi realizada na faixa de 2 θ de 2,5 a 60° com velocidade de 0,03/s, medidas na central analítica de física (Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí). As análises foram feitas utilizando-se o método do pó sem orientação preferencial. Os picos foram indexados utilizando o software *Crystallographica Search-match*.

4.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO (LNLS)

Para um maior refinamento das estruturas cristalinas das argilas realizou-se análise de difração de raios X de alta resolução, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas-SP. As medidas foram feitas na linha de luz D12A – XRD1 operando na faixa espectral entre 5 keV e 15 keV. As amostras foram acondicionadas em um capilar de borossilicato de 0,7 mm. A radiação utilizada foi gerada por um monocromador de duplo cristal de silício monocristalino gerando um comprimento de onda de λ de 1,033 Å. A região angular varrida foi de 2θ de 2° até 120° com passo de varredura de 0,004°. As medidas foram realizadas utilizando o método do pó. Os picos foram indexados utilizando o software *Crystallographica Search-match*.

4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas argilas foi realizada em um aparelho de infravermelho FTIR modelo 4100 da Jasco. Com os espectros obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} . As medidas foram feitas utilizando pastilhas de KBr na proporção de 1 mg de amostra de argila na forma de pó para 100 mg de KBr previamente seco realizadas na central analítica de física (Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí). Esta técnica foi utilizada para caracterização qualitativa da estrutura dos grupos presentes nas argilas.

4.6 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)

Para a determinação dos cátions metálicos presentes nas argilas, utilizou-se aparelho de XRF modelo Ray Ny EDX-720 da Shimadzu constituído por um tubo com alvo metálico de Rh e um detector semiconductor de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. A voltagem aplicada ao tubo de raios X foi de 15 keV e 50 keV respectivamente, corrente de 184 e 25 μA com tempo morto do detector de 40% e colimador de 5 mm. Os espectros foram obtidos sequencialmente de 0 a 20 keV,

com resolução de 0,01 keV para Na-Sc e de 0 a 40 keV com resolução de 0,02 keV para Ti-U. O tempo de irradiação foi de 100s em atmosfera a vácuo.

O método utilizado para a análise foi o método dos parâmetros fundamentais sem a utilização de padrões sendo uma análise quali-quantitativa. Para a correção dos efeitos de absorção e calibração das linhas espectrais dos elementos analisados foi utilizado o padrão A-750 (liga metálica composta por alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre), fornecida junto com o equipamento de EDX-720. Para a realização das análises foi acondicionado 1,000 g da argila sob um filme mylar® de 6 µm de espessura, esticado em um porta amostra de polietileno. As análises foram realizadas na central analítica de física da (Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (CONVENCIONAL)

A técnica de difração de raios X é uma das ferramentas básicas para a caracterização mineralógica dos mais variados minerais, pois permite identificar a existência de minerais acessórios e de argilominerais, bem como sua cristalinidade, pois cada espécie apresenta um padrão difratométrico único e característico para cada substância cristalina, equivalente a uma impressão digital (NEUMANN; SCHNEIDER; NETO, 2010; ANTONIASSI, 2010).

De acordo com o difratograma apresentado na Figura 12, a argila branca apresenta um perfil cristalino e é possível identificar em sua composição picos característicos dos argilominerais caulinita e illita, e impureza mineral na forma do mineral barita. No Quadro 5 (difração de raios X convencional) visualiza-se a composição de cada argilomineral e sua respectiva carta cristalográfica. Como a intensidade do pico é diretamente proporcional à concentração das espécies, conclui-se que a argila branca é formada majoritariamente por caulinita e em menores proporções por illita e barita. É possível que o mineral barita possa estar presente na forma de alguma impureza, uma vez que não deveria compor a formação desta argila.

Quadro 5: Composição obtida por difração de raios X da argila branca convencional e de alta resolução.

Difração de raios X convencional		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF-1-527
Illita	$\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	PDF-15-603
Barita	BaSO_4	PDF-76-215
Difração de raios X de alta resolução*		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Diquita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF-2-104
Haloisita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF-2-43
*O refinamento apresentou outras fases além da metodologia convencional		

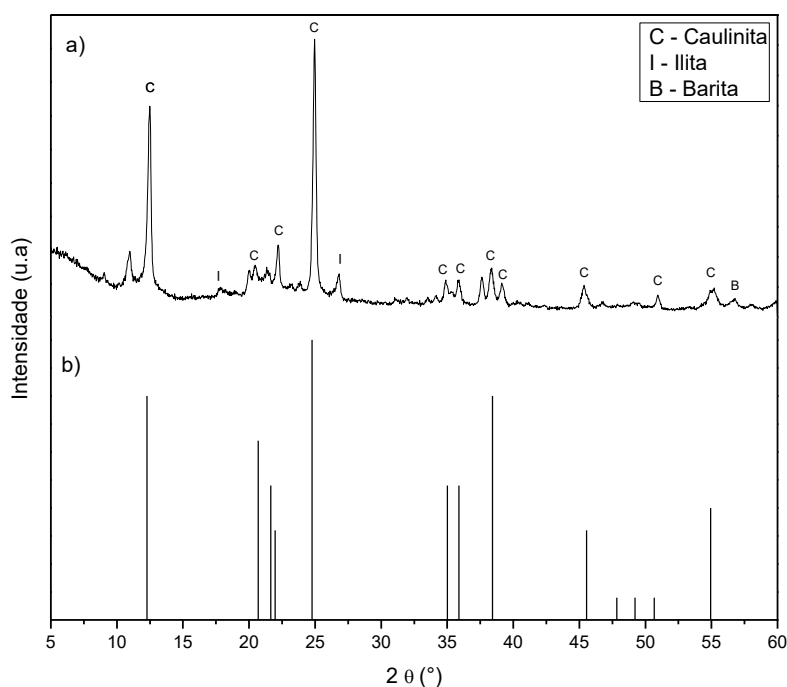


Figura 12: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila branca. b) Carta cristalográfica caulinita PDF-1-527.

Para a argila vermelha destaca-se a presença de caulinita que se apresenta em maior quantidade sendo basicamente seu argilomineral formador, seguida de diquita, e impurezas na forma dos minerais quartzo e barita, e ainda carbonato de bário e oxalato de bário, como apresentado pela difratograma da Figura 13. A presença de quartzo na composição desta argila é considerada uma espécie indesejada, pois o quartzo é definido como um mineral acessório, não sendo considerado um argilomineral. Para Oliveira (2010) a fase que foi encontrada se trata de uma sílica cristalina podendo ocasionar danos à saúde e a pele das pessoas expostas continuamente a este mineral pela sua ação esfoliante, apresentado um efeito abrasivo.

De acordo com Lopez-Galindo e Viseras (2004), os minerais de uso farmacêutico podem conter sílica cristalina (quartzo e cristobalita) desde que sua quantidade seja controlada, pois estes materiais são classificados pela IARC (órgão internacional de pesquisa sobre câncer), como substâncias carcinogênicas ou que esteja presente na forma de sílica amorfa que não oferece riscos à saúde. Os dados obtidos para esta argila é apresentada no Quadro 6 (difração de raios X convencional). Nesta argila foram encontradas ainda picos de carbonato de bário,

oxalato de bário e barita presentes na forma de impurezas, também consideradas espécies indesejadas.

Quadro 6: Composição obtida por difração de raios X da argila vermelha convencional e de alta resolução.

Difração de raios X convencional		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF-2-105
Diquita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF- 2-104
Barita	BaSO_4	PDF-76-215
Carbonato de bário	BaCO_3	PDF- 78-2057
Oxalato de bário	BaC_2O_4	PDF- 14-751
Quartzo	SiO_2	PDF- 2-458
Difração de raios X de alta resolução*		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Haloisita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	PDF-2-43
*O refinamento apresentou outras fases além da metodologia convencional		

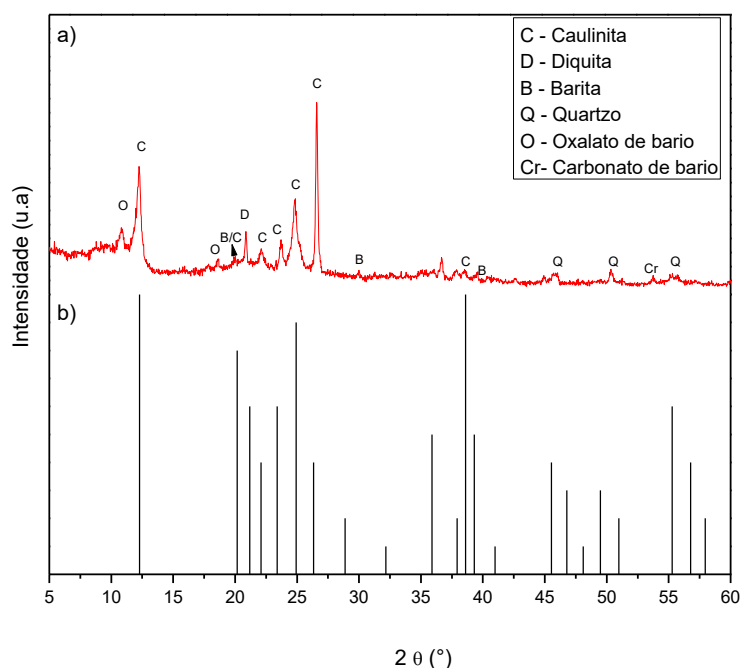


Figura 13: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila vermelha. b) Carta cristalográfica caulinita PDF- 2-105

A amostra de argila verde apresentou o argilomineral mica muscovita como argilomineral majoritário de formação, bem como a presença dos argilominerais haloisita e caulinita ambas compostas pelas mesmas espécies, porém com disposição estrutural diferente, espécies que se encontram no mesmo grupo de classificação, Como pode ser visualizado na Figura 14.

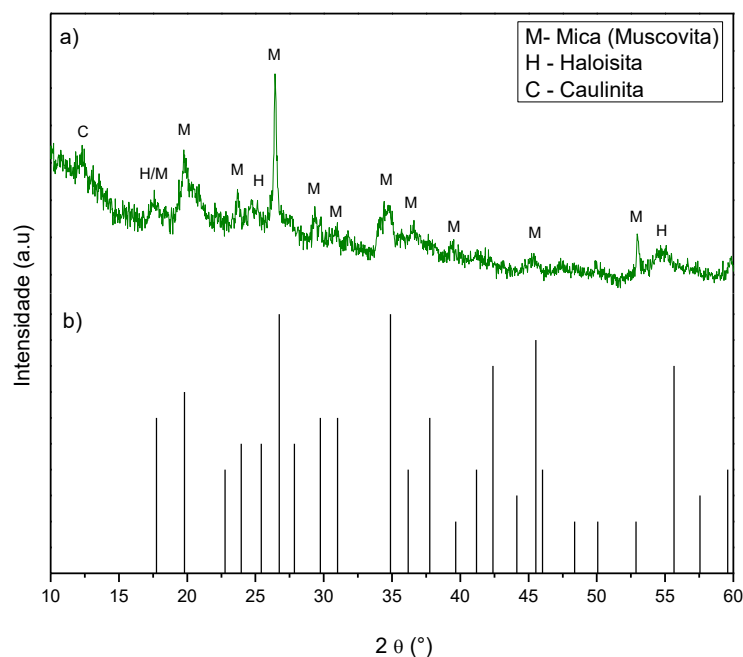


Figura 14: a) Dados de difratometria de raios X convencional da argila verde. b) Carta cristalográfica mica (muscovita) PDF-2-467.

Quadro 7: Composição obtida por difração de raios X da argila verde convencional e de alta resolução.

Difração de raios X convencional		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Mica (Muscovita)	$(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$	PDF 2-467 e 6-263
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	PDF 1-527
Haloisita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	PDF 2-43
Difração de raios X de alta resolução*		
Argilomineral	Fórmula Química	Carta Cristalográfica
Montmorilonita	$(Mg,Ca)O.Al_2O_3Si_5O_{10}.nH_2O$	PDF-3-16
Quartzo	SiO_2	PDF-1-649
*O refinamento apresentou outras fases além da metodologia convencional		

Tanto a haloisita quanto a caulinita pertencem ao mesmo grupo de argilominerais o da serpentina-caulin e possuem os mesmos elementos formadores, se diferenciando apenas pela disposição espacial que estes elementos se encontram. No Quadro 7 (difração de raios X convencional) são apresentado dados obtidos para esta argila.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO (LNLS)

Para uma avaliação mais detalhada acerca dos argilominerais e minerais acessórios (impurezas) presentes nas amostras de argilas utilizadas neste estudo, realizou-se medidas de difração de raios X com fonte de luz síncrotron, por ser uma técnica mais sensível e de maior energia, que contribui para a obtenção de difratogramas de alta resolução e baixo ruído, sendo muito importante para a obtenção de um maior refinamento estrutural. De acordo com o resultado obtido para a amostra de argila branca apresentada pelo difratograma da Figura 15, este é condizente com o dado apresentado anteriormente para a difração de raios X (convencional) da argila branca, sendo esta, composta basicamente pelos argilominerais caulinita e ilita e a impureza barita, porém a partir do refinamento encontrou-se ainda os argilominerais haloisita e diquita dados apresentados no Quadro 5 (difração de raios X de alta resolução). Os argilominerais caulinita, haloisita e diquita pertencem ao grupo da serpentina-caulin, família de argilominerais que apresentam a mesma unidade estrutural ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) se diferenciando apenas pelo empilhamento e direção das lamelas, e a localização da vacância de sítios octaédricos entre as lamelas sucessivas (ZATTA, 2010), enquanto que o argilomíneral ilita pertence ao grupo das micas, família de argilominerais com estrutura de empilhamento do tipo 2:1. A partir do refinamento confirmou-se a presença da impureza mineral barita, como um mineral acessório indesejado. Este tipo de mineral é insolúvel, sendo inerte não ocasionando danos à saúde, porém se estiver em meio levemente ácido sua solubilidade é afetada e pode liberar o metal bário para o meio e se tornar um agravante a saúde.

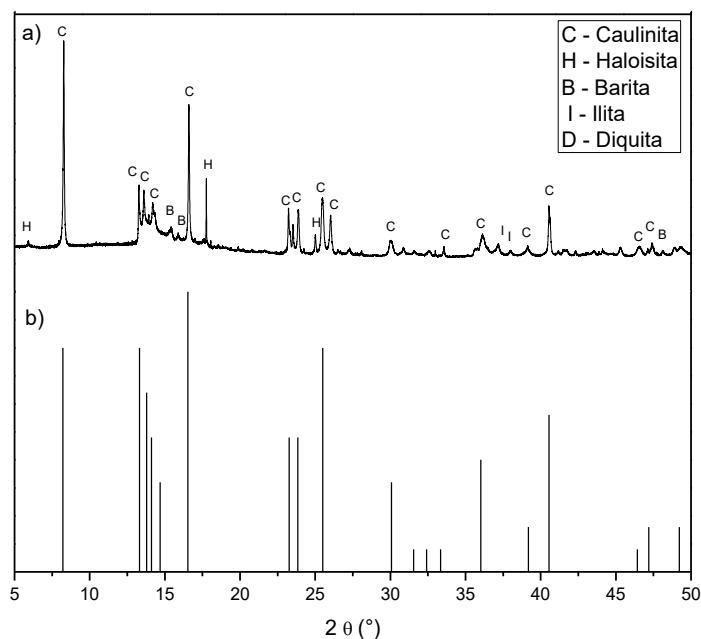


Figura 15 a) Dados de difratometria de raios X da argila branca LMLS. b) carta cristalográfica caulinita PDF-1-527.

De acordo com o difratograma apresentado pela Figura 16, a argila vermelha é formada pelo mineral quartzo (óxido de silício em fase final de decomposição) em maior proporção, considerado um mineral acessório indesejado. O resultado apontou ainda a presença do mineral acessório barita que não deveria compor esta argila. Os argilominerais caulinita e halosita formadores desta argila se encontram presentes em pequenas proporções e são pertencentes à mesma família de argilominerais dados apresentados no Quadro 6 (difração de raios X de alta resolução). Estes dados não coincidiram com as medidas realizadas pela difração de raios X convencional apresentada anteriormente, isso pode ter ocorrido por se avaliar as argilas *in natura*, ou seja, considerando a granulometria (sem peneiramento) como adquirida para o procedimento de tratamento facial, desta forma pode ter ocorrido à incidência de raios X somente em partículas maiores (quartzo), gerando um difratograma com maior concentração desta espécie, já que é um mineral altamente cristalino contribuindo para que os picos mais intensos “ocultem” os picos menos intensos dos argilominerais presentes na amostra.

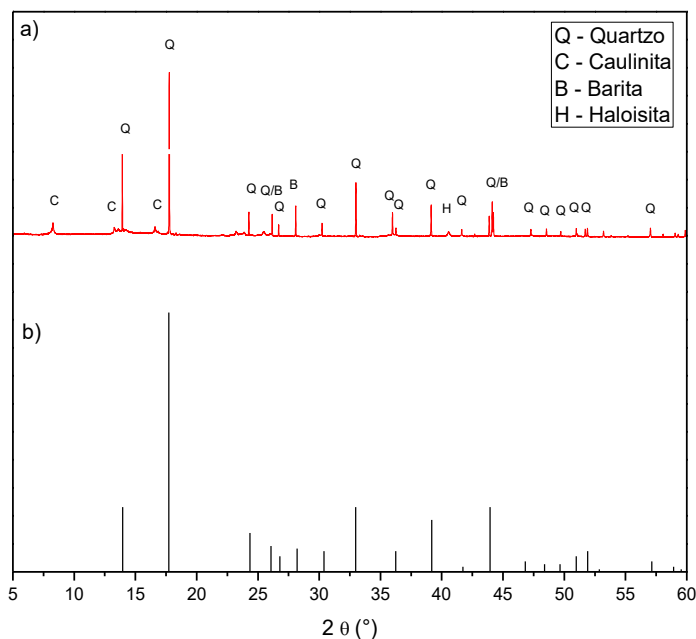


Figura 16: a) Dados de difratometria de raios X da argila vermelha LNLS. b) Carta cristalográfica quartzo PDF-2-471.

A argila verde apresentou mica-muscovita como argilomineral formador, pertencente ao grupo das micas, considerado argilomineral que possuem um empilhamento de suas lamelas do tipo 2:1; e em menores proporções obteve-se o argilomineral caunita com empilhamento de suas lamelas do tipo 1:1, como apresentada anteriormente. E montmorilonita um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas que apresentam um arranjo estrutural do tipo 2:1, diferenciando do grupo das micas por possuírem átomos interlamelares diferentes e maiores espaçamentos basais. Através do maior refinamento de difração é possível identificar a presença do argilomineral montmorilonita, apresentado no Quadro 7 (difração de raios X de alta resolução), antes não identificado pela difração de raios-X convencional. É possível observar picos do mineral quartzo, considerado um mineral acessório como visualizado pela Figura 17.

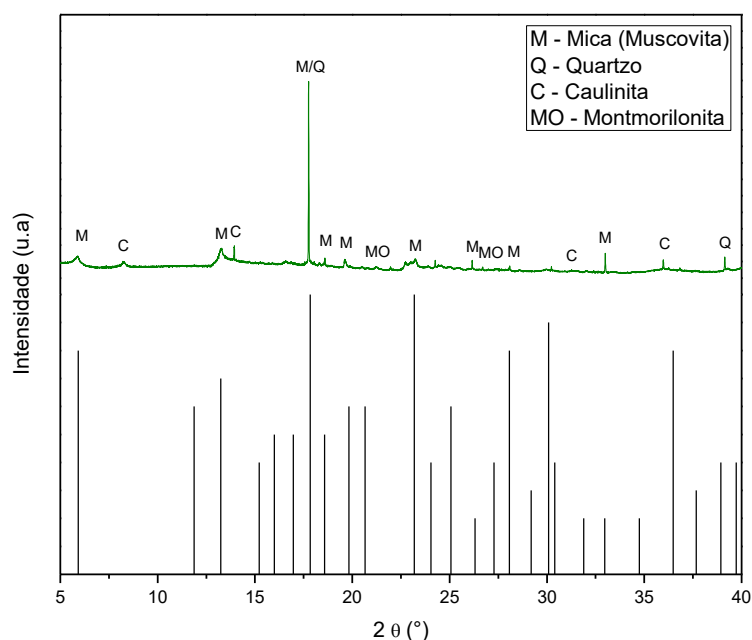


Figura 17: a) Dados de difratometria de raios X da argila verde LNLS. b) carta cristalográfica da mica-muscovita PDF-2-467

5.3 TESTE DE LIBERAÇÃO DE METAIS POR TRATAMENTO ÁCIDO

Além das medidas para as amostras naturais (*in natura*), foram realizados testes de liberação controlada, para avaliar a liberação dos metais presentes nas amostras. De acordo com Pereira (2008) e Teixeira-Neto, A, Teixeira-Neto, E (2009) ao realizar tratamento ácido as espécies de argila, aumenta-se sua área superficial promovendo a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas. A Figura 18, 19 e 20 apresentam os difratogramas de raios X convencional das amostras ativadas com ácido clorídrico 2 mol. L⁻¹, na temperatura de 90° C nos tempos de 4 e 6 h, comparando com a argila natural branca, vermelha e verde respectivamente. Observa-se que do ponto de vista estrutural o material não sofreu alterações significativas apenas diminuição progressiva da intensidade dos picos de caulinita, illita e barita, para a argila branca; caulinita, diquita, quartzo, carbonato de bário, oxalato de bário e barita para a argila vermelha e mica muscovita, caulinita e haloisita para a argila verde. Um dos fatores que contribuem para esta observação é citada por autores como Dombrowsky; Henderson (1997) e Grim, (1968), quando se aumenta a intensidade do tratamento ácido ou mesmo o tempo de exposição, caso específico deste estudo, à intensidade do pico

característico (001) diminui, fato provocado pela alteração da estrutura cristalina e a seguida dissolução das folhas tetraédricas e octaédricas provocando a destruição parcial do argilomineral.

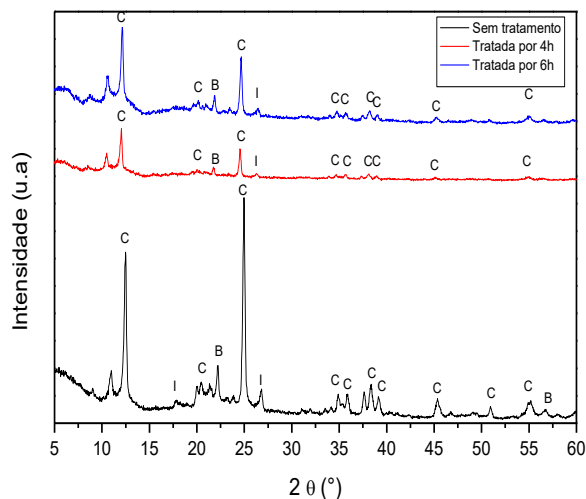


Figura 18: Dados de difratometria de raios X da argila branca tratada

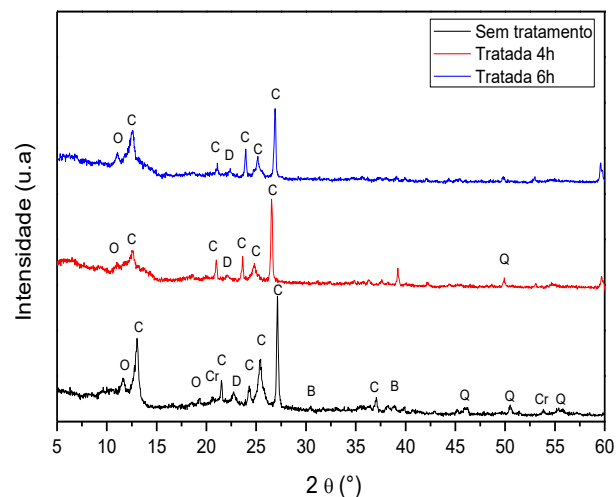


Figura 19: Dados de difratometria de raios X da argila vermelha tratada

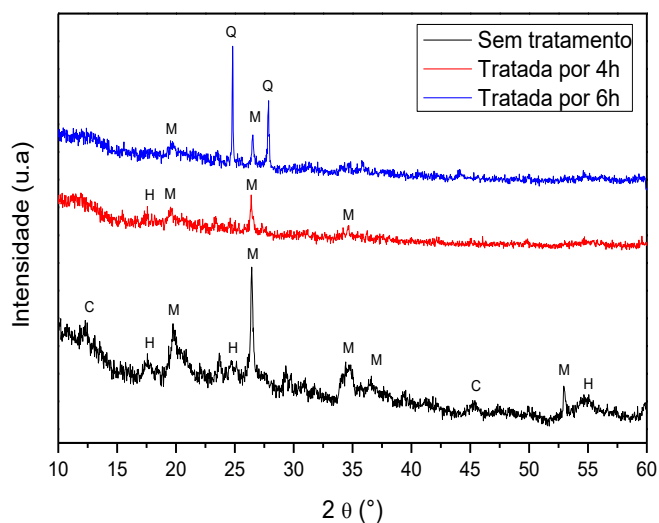


Figura 20: Dados de difratometria de raios X da argila verde tratada

Outra observação peculiar é observada para esta última argila (argila verde), Figura 20 que apresentou a formação de 2 novos picos quartzo em $24,75^\circ$ e $27,88^\circ$, quando exposta a um tratamento ácido de 6h. Neste tempo de ação a estrutura dos argilominerais formadores é parcialmente destruída.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA A AMOSTRA *IN NATURA*

O estudo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é importante, pois fornece informações dos grupos funcionais presentes no material analisado (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006), sua cristalinidade e a presença de impurezas (MADEJOVÁ, 2003). Desta forma, é representado na Figura 21 o espectro de infravermelho das argilas analisadas branca, vermelha e verde.

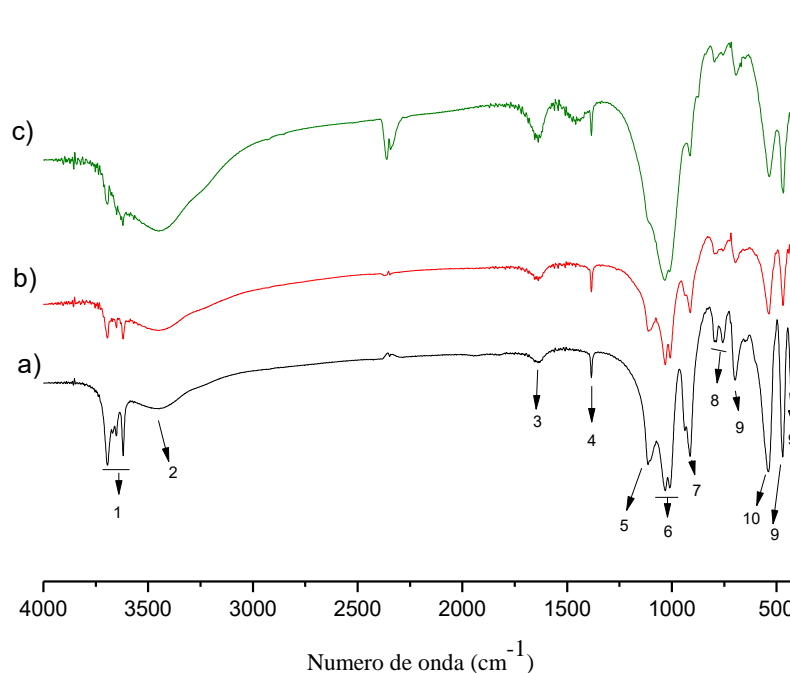


Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho: a) argila branca b) argila vermelha e c) argila verde.

Apesar de se tratar de amostras distintas, é possível perceber que o perfil dos espectros representados pela Figura 21 são bastante parecidos, isso ocorre por se tratar de argilas que apresentam em sua grande maioria uma composição química semelhante, pois as três amostras analisadas apresentam o argilomineral caulinita comum às três amostras além de (ilita, haloisita, diquita) com mesma composição diferenciando apenas pelo arranjo espacial. Na Tabela 2, são apresentadas as principais bandas de vibração de acordo com Nakamoto (2009), Silva, Santana (2013), Bergaya, Theng, Lagaly (2006), Madejová, Komadel (2005).

Tabela 1: Principais bandas que aparecem nos espectros de IV para as amostras de argila branca, vermelha e verde.

Número	Argilas	Vibração (cm ⁻¹)	Bandas de vibração
1	Branca	3693,3669,3651,3619	Hidroxis da superfície interna ligada a Al ³⁺
	Vermelha	3694,3669,3651,3618	
	Verde	3696,3649, 3619	
2	Branca	3443	Banda larga referente ao estiramento da água de hidratação em minerais argilosos como illita e caulinita.
	Vermelha	3449	
	Verde	3445	
3	Branca	1638	Deformação angular água de hidratação
	Vermelha	1634	
	Verde	1642	
4	Branca	1382	Impurezas de carbonato ou sulfato
	Vermelha	1382	
	Verde	1382	
5	Branca	1119	Vibração Si-O apical comum nas argilas illita e caulinita.
	Vermelha	1112	
	Verde	1040	
6	Branca	1031 e 1009	Vibração de estiramento Si-O-Si
	Vermelha	1031 e 1009	
	Verde	1040 e 1010	
7	Branca	938 e 913	Deformação angular da superfície interna de Al-O-H
	Vermelha	937 e 915	
	Verde	909	
8	Branca	796 e 757	Deformação translacional do grupamento O-H
	Vermelha	796 e 755	
	Verde	796 e 756	
9	Branca	695, 471,432	Deformação angular Si-O
	Vermelha	696, 466, 433	
	Verde	694, 470, 421	
10	Branca	539	Deformação angular Si-O-Al
	Vermelha	539	
	Verde	543	

Os espectros de FTIR para a argila branca, vermelha e verde apresentam apenas duas diferenças, a primeira se deve a presença de apenas três bandas na região de vibração de hidroxilas estruturais em torno de (3696, 3649, 3619 cm⁻¹) na argila verde, enquanto que para as argilas branca e vermelha apresentam quatro

bandas características em torno da região de ($3693, 3669, 3651, 3618 \text{ cm}^{-1}$). Esta observação é citada por De Resende (2012) que este fenômeno ocorre devido ao grau de cristalização da caulinita. Para a amostra verde temos uma caulinita mal cristalizada (desordenada) que corrobora com os dados apresentados de DRX ser uma argila muito amorfa enquanto que para as amostras branca e vermelha temos caulinitas bem cristalizadas (ordenadas) como apresentada pela Figura 22.

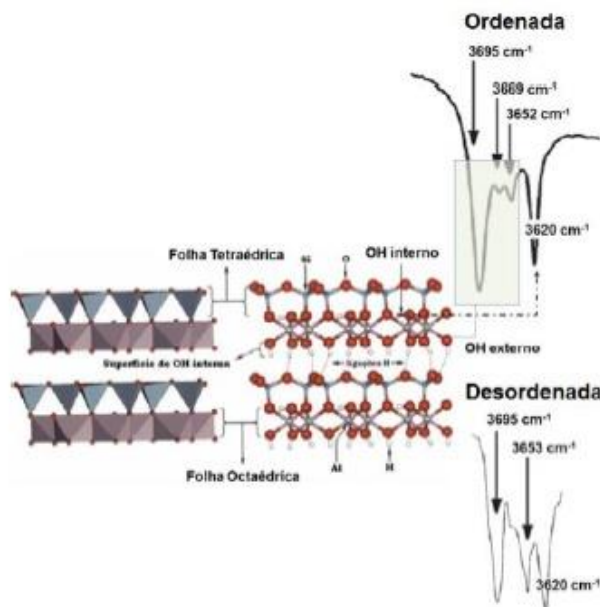


Figura 22: Grau de cristalização da caulinita (Silva e Santana 2013).

A segunda diferença para estas espécies reside no “ombro” de vibração de Si-O em torno da região de 1119 e 1112 cm^{-1} ser mais definido para as argilas branca e vermelha respectivamente, enquanto que para a argila verde se apresenta de forma bem discreta em torno de 1040 cm^{-1} , estes dados estão de acordo com os reportados na literatura (ZATTA, 2010; MADEJOVÁ, 2003), significando apenas que para a argila branca e vermelha apresentam maior quantidade do argilomineral caulinita (pela intensidade da banda) se comparada a argila verde.

A banda alargada em torno de 3445 cm^{-1} se refere à presença de água de hidratação presente em minerais argilosos como caulinita, haloisita, illita e diquita (FERREIRA, 2008). Já a banda de absorção centrada em torno de 1638 cm^{-1} também está relacionada à água de hidratação (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). Em torno da região de 1382 cm^{-1} encontra-se uma banda característica de impureza de sulfato ou carbonato (NAKAMOTO, 2009).

No intervalo de 1000 a 1120 cm^{-1} têm-se bandas de deformação axiais Si-O-Si e Si-O ambas provenientes da estrutura tetraédrica do argilomineral. A

deformação fora do plano em torno de 1112 cm^{-1} foi atribuída a vibrações comuns em minerais argilosos como illita e caulinita, enquanto que as outras duas bandas em torno de 1031 e 1009 cm^{-1} se relacionam as vibrações de estiramento Si-O-Si do plano interno tetraédrico da argila (HIDALGO et al, 2010; SILVA; SANTANA, 2013; DJOMGOUE; NJOPWOUO, 2013).

Na região entre 900 a 700 cm^{-1} compreendem as bandas de deformações angulares Al-O-H e de translação O-H. A vibração da ligação em 938 e 913 cm^{-1} mostra duas bandas de deformações angulares Al-O-H. Em 796 e 755 cm^{-1} estão localizadas as bandas referentes às deformações translacionais do grupamento O-H, sendo estas bandas relacionadas à camada octaédrica do argilomineral (SILVA; SANTANA, 2013; DJOMGOUE; NJOPWOUO, 2013).

No intervalo compreendido entre 700 e 400 cm^{-1} temos bandas de deformações angulares de Si-O e Si-O-Al. As bandas em 695 , 471 , 432 cm^{-1} são de vibrações angulares de Si-O e a banda em 539 cm^{-1} se relaciona a deformação angular de Si-O-Al (SILVA; SANTANA, 2013).

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) PARA AMOSTRAS TRATADAS

Ao realizar o tratamento ácido observa-se que o comportamento da argila é afetado, a técnica de espectroscopia por ser muito sensível avalia as modificações que ocorrem na estrutura do argilomineral pelo tratamento ácido.

De acordo com Bergaya; Theng; Lagaly (2006) o processo de acidificação de uma argila faz com que o próton penetre as camadas do argilomineral atacando os grupos OH estruturais e como consequência há uma dissolução (liberação) sucessiva dos metais que compõem a estrutura octaédrica (Al, Fe, Mg) e também a remoção de silício da folha tetraédrica, este processo faz com que ao final se tenha uma sílica protonada muito amorfa, como apresentado anteriormente para a difração de raios-X. Na Figura 23, 24 e 25 são apresentados os espectros de infravermelho para as amostras de argila branca, vermelha e verde tratadas com ácido nos tempos de 4 e 6 horas respectivamente.

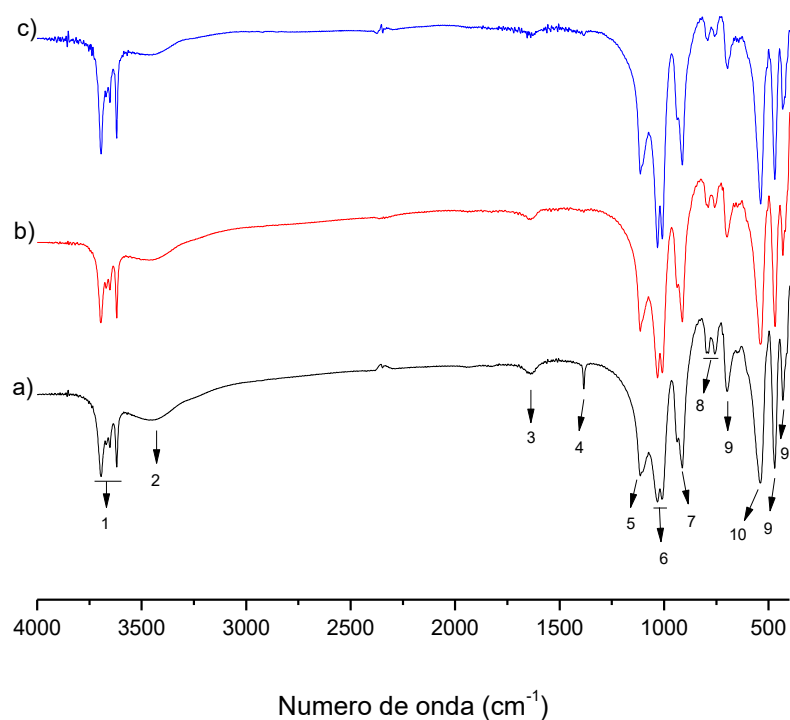


Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila branca: a)Natural b)Tratada 4h c)Tratada 6h

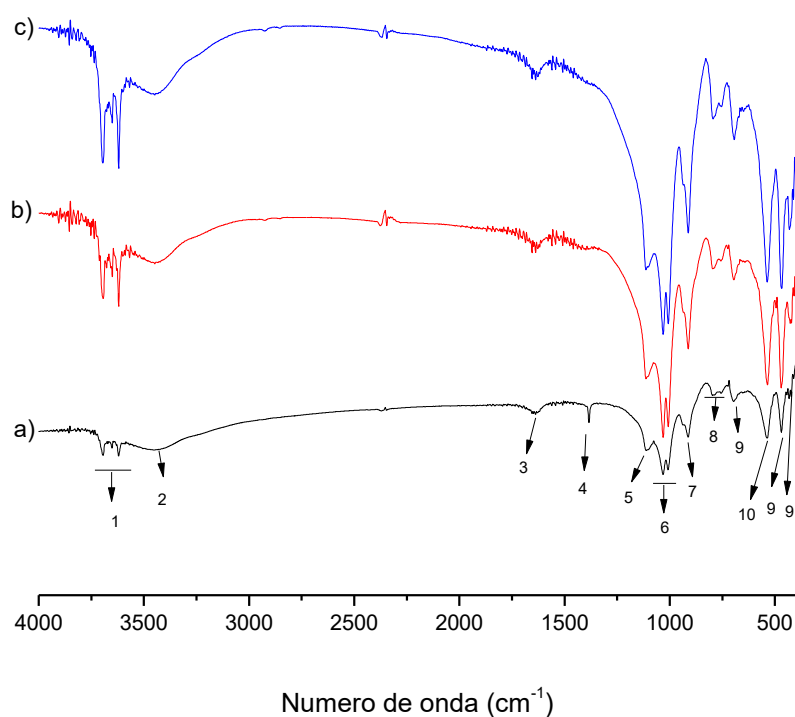


Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila vermelha: a)Natural b)Tratada 4h c)Tratada 6h.

Para a amostra de argila branca e vermelha exposta ao tratamento ácido nos tempos de 4 e 6 horas são observadas as modificações estruturais dos

argilominerais pela intensidade das bandas de absorção em (5,6,7) que aumentam como sugere Tyagi, Chudasama, Jasra (2005), este resultado aponta como o efeito do tempo de ataque altera a estrutura global da argila. Isso é percebido pela dissolução parcial dos metais Al e Fe da estrutura da argila pela mudança da sua composição. A intensidade das bandas em torno de (1, 3) nas águas de hidratação também mostram um aumento significativo após o tratamento. Outra observação reside em torno da banda (6) que aumenta sua intensidade devido à formação de unidades tridimensionais de Si-O-Si amorfos (FROST, 1995).

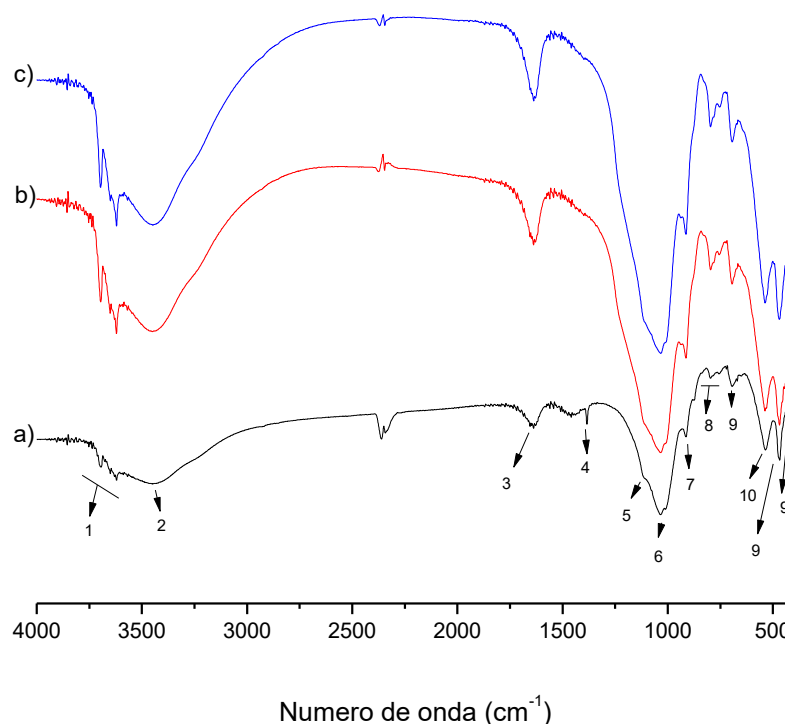


Figura 25: Espectros de absorção na região do infravermelho da argila verde: a) Natural b) Tratada 4h c) Tratada 6h

A amostra da argila verde apresentou pequenas diferenças em relação as argilas anteriores, como cita Fukamashi (2007) isso ocorre devido a esta amostra de argila estar mal cristalizada, ou seja, desordenada, ao sofrer tratamento ácido as bandas de absorção se tornaram mais definidas, pois o ataque ácido nos tempos de 4 e 6 h contribuem para o rompimento da estrutura da argila.

5.6 ANÁLISE DE EDXRF PARA AS ARGILAS

Apesar do conhecimento acerca do potencial risco dos metais pesados para a saúde humana, as listas de elementos proibidos propostas por órgãos reguladores

abrangem somente a uma pequena quantidade de metais. A resolução da ANVISA RDC nº 48 estabelece a regulamentação apenas para dez metais considerados prejudiciais a saúde sendo eles: As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Nd, Tl e Zr.

Dos metais proibidos listados na resolução da ANVISA foram encontrados 5 nas amostras analisadas sendo eles: Ba, Cr, Pb, Nd e Zr como pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de elementos encontrados nas argilas verde, vermelha e branca (*in natura*) por EDXRF.

ARGILA BRANCA					
Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹
Si	523238 ± 779	Ce	1030 ± 46	Pb	217 ± 9,6
Al	431792 ± 1053	Mn	363 ± 14	Zn	107 ± 5,0
K	16374 ± 97	Ir	316 ± 12	Rb	96 ± 2,8
S	15936 ± 103	Cu	302 ± 6,3	Zr	55 ± 2,2
Fe	7372 ± 26	Nd	230 ± 39	Y	49 ± 2,3
Ba	2306 ± 85	Sr	218 ± 2,8		
ARGILA VERMELHA					
Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹
Si	482190 ± 854	Ti	18048 ± 100	Cr	543 ± 24
Al	301466 ± 1205	Ba	6843 ± 313	Sr	211 ± 5,4
Fe	139941 ± 149	P	3774 ± 179	Rb	202 ± 6,0
K	22708 ± 123	Zr	850 ± 6,8	Zn	198 ± 9,8
S	22201 ± 122	Mn	729 ± 24	Y	94 ± 4,9
ARGILA VERDE					
Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹	Elementos	ppm mg Kg ⁻¹
Si	431363 ± 808	Ti	14794 ± 93	Rb	605 ± 7,5
Al	229731 ± 1159	S	13240 ± 104	Sr	427 ± 6,4
Fe	158779 ± 166	Mn	3077 ± 32	Zn	334 ± 10
K	72023 ± 209	P	2123 ± 143	Zr	277 ± 5,6
Ca	51516 ± 154	V	752 ± 38	Y	82 ± 5,2
Mg	20877 ± 1219				

Como observado foram encontrados metais pesados em todas as amostras analisadas, de acordo com os dados da Tabela 2 é possível identificar para a argila

branca as linhas de emissão referentes aos metais encontrados listados pela ANVISA como proibidos no espectro de fluorescência de raios X na Figura 26.

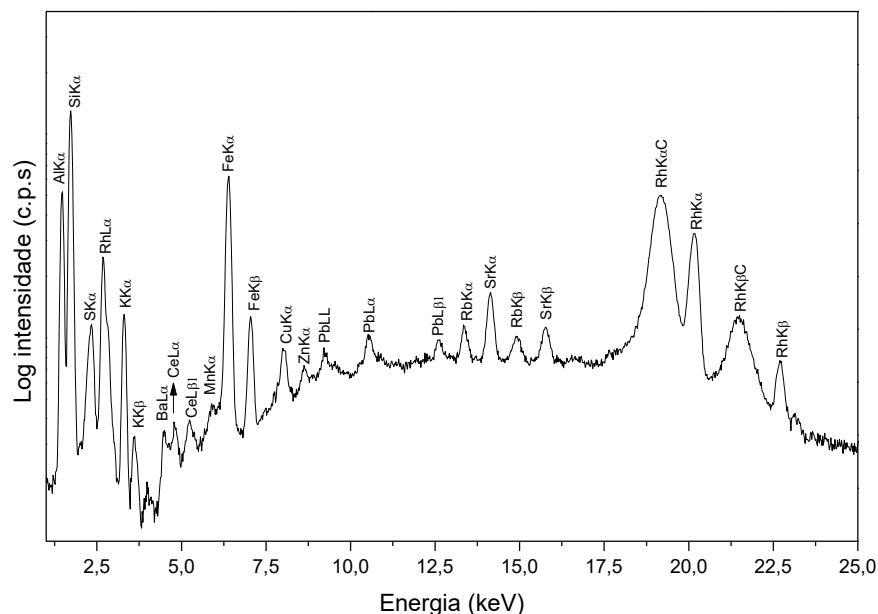


Figura 26: Espectro de fluorescência de raios X da argila branca.

Além dos metais comuns que formam a estrutura mineral desta argila (branca) como Al, Fe e Cu, encontra-se também as linhas de emissão $L\alpha$, $L\beta$ e LL para os metais Pb e $L\alpha$ para Ba, que são classificados pela ANVISA com tolerância zero. Nesta argila foram encontrados os seguintes metais e suas respectivas concentrações: bário 2306 mg Kg^{-1} , neodímio 230 mg Kg^{-1} , chumbo 217 mg Kg^{-1} e zircônio 55 mg Kg^{-1} . Demonstrando ser uma das amostras em que se apresentou o maior número de metais considerados nocivos à saúde. A maior concentração se destaca para o metal bário sugerindo que este metal esteja presente na composição da argila de estudo na forma de alguma impureza, fato confirmado através das técnicas anteriormente descritas como a presença de bandas de impurezas de sulfato e carbonato, e picos característicos de barita na forma de impureza mineral. Apesar de confirmado a presença de bário na forma de sulfato (barita) há indícios de pouca ocorrência deste mineral na formação desta argila, como apresentado pelos picos pouco intensos da análise de difração de raios X, apontando que o metal bário possa estar presente na forma de sais de carbonato e oxalato. Os outros metais encontrados possuem concentrações inferiores se comparadas as de bário, porém

apesar de baixas concentrações são nocivos à saúde e recomendados com tolerância zero pela lista da ANVISA.

Na argila vermelha destaca-se a presença de três metais sendo eles: Ba, Zr e Cr, como apresentado na Tabela 3. O metal bário é o que se encontra em maior proporção se comparado às quantidades encontradas de cromo e zircônio. O bário foi encontrado na quantidade de 6843 mg Kg^{-1} , sugerindo que este metal possa estar presente na forma de alguma impureza mineral fato confirmado pela técnica de difração de raios-X em que é reconhecida a presença de sulfato de bário (barita), carbonato e oxalato de bário de ocorrência mineral, espécies indesejadas, presença esta confirmada pelas bandas de absorção referente a impurezas na forma de sais (carbonato e sulfato). Encontrou-se ainda zircônio 850 mg Kg^{-1} e cromo 543 mg Kg^{-1} , este é apresentado na Figura 27, nas linha de emissão $K\alpha$ e $K\beta$ (zircônio) e $K\alpha$ (cromo) em proporções muito baixas, porém salientamos que apesar de ser considerada uma concentração pequena, a legislação em vigor considera qualquer quantidade destes metais agravantes à saúde. Alertando que não se deve descartar os potenciais riscos à saúde que estes metais oferecem por se tratar de um produto de uso contínuo e que a cada ciclo de uso os metais podem se acumular no organismo.

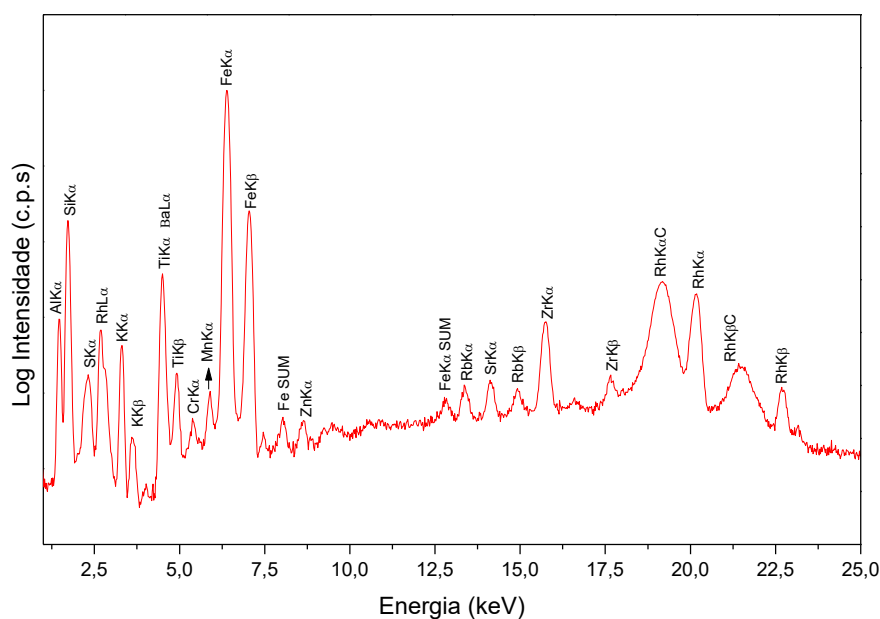


Figura 27: Espectro de fluorescência de raios X da argila vermelha.

Para argila verde foi encontrado apenas o metal zircônio listado como proibido, em uma proporção muito baixa de 277 mg Kg^{-1} , porém a legislação estabelece que não seja tolerada nenhuma fração deste metal em nenhum produto cosmético, pois pode ocasionar prejuízos à saúde. Comparando-se as quantidades de substâncias detectadas nas três argilas analisadas (branca, vermelha e verde), a argila verde foi a que apresentou o menor número de substâncias proibidas como apresentada pela Figura 28, apresentando somente a linha de emissão referente ao metal zircônio pelas linhas $K\alpha$ e $K\beta$. Fato este confirmado pela técnica de difração de raios X pela ausência de picos de impurezas, apresentando somente picos dos argilominerais formadores mica muscovita, caulinita e haloisita, porém pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, apresentou bandas de sais (carbonato, sulfato), sugerindo que o metal encontrado para esta amostra esteja presente na forma de algum sal.

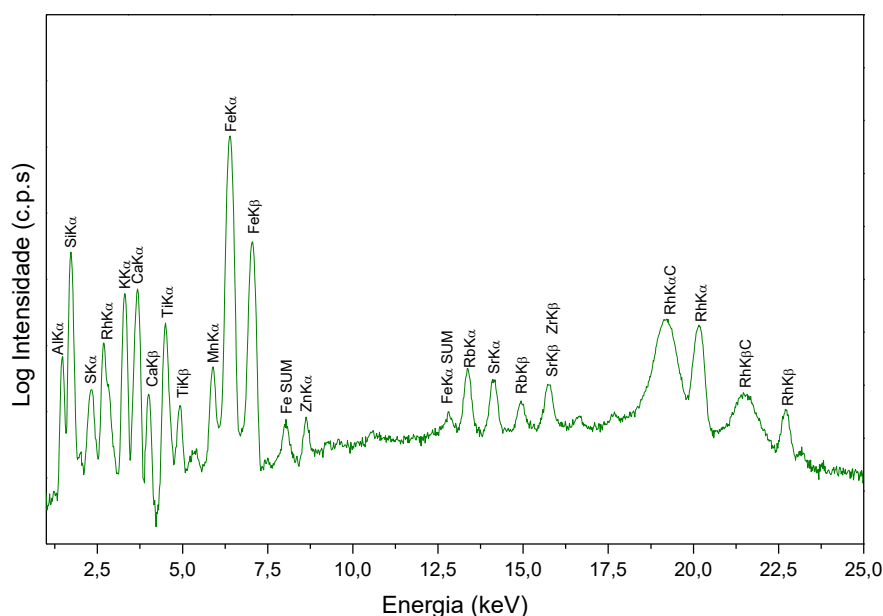


Figura 28: Espectro de fluorescência de raios X da argila verde.

Diante do quadro apresentado é necessário um maior rigor na fiscalização destes elementos considerados tóxicos para a saúde, como forma de prevenção ou mesmo erradicação dos danos causados as pessoas expostas a estes metais. Salientamos também que não é objetivo deste trabalho condenar o uso deste tipo de produto para tratamentos faciais, pois são materiais muito eficazes em tratamentos

de pele, mas sim chamar a atenção para o fato de que existem alguns metais listados por órgãos competentes que são expressivos causadores de doenças e estão sendo disseminados sem um mínimo controle de qualidade, ou mesmo sem uma orientação adequada no rótulo do produto, alertando para os possíveis riscos à saúde, pois são materiais adquiridos a granel.

6 CONCLUSÃO

Através das amostras analisadas foram encontrados cinco metais prejudiciais à saúde que se encontra enquadradas na lista negativa de substâncias proibidas pela ANVISA, sendo eles: Ba, Cr, Pb, Nd e Zr.

A análise de DRX apontou a presença de picos característicos de impurezas minerais. Para a argila branca foi encontrado picos de barita, enquanto que para a argila vermelha foram encontrados picos de barita, carbonato de bário, oxalato de bário e quartzo na forma cristalina e para a argila verde não foi encontrado nenhum pico de impureza mineral, sendo a argila que apresentou um melhor perfil.

Na análise de FTIR foram observadas bandas características de argilominerais como caulinita e illita. Destacando a banda de impureza de carbonato ou sulfato presente em todas as amostras analisadas. Ao realizar o tratamento ácido é observada a remoção das bandas referentes às impurezas minerais.

Por fim, a análise de EDXRF apontou a presença dos cinco metais pesados listados pela ANVISA. Na argila branca encontraram-se os metais Ba, Pb, Nd e Zr, se destacando por ser a amostra com maior número de metais prejudiciais à saúde, em seguida temos a argila vermelha que apresentou os seguintes metais: Ba, Cr e Zr, enquanto para a argila verde foi encontrado apenas o metal Zr sendo a argila que apresentou o melhor perfil, ou seja, a menos prejudicial.

Sendo assim é necessário um maior rigor na fiscalização destes elementos, pois estes produtos são usados de forma contínua o que contribui para o acúmulo no organismo podendo acarretar graves problemas para a saúde humana.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Realizar testes de toxicidade para avaliar os efeitos nocivos destes metais a saúde.

Buscar e analisar outras amostras de argila com colorações diferentes verificando se há outros tipos de metais tóxicos presentes.

Quantificar os metais pesados encontrados usando o método dos parâmetros fundamentais com utilização de padrões a partir do equipamento de EDXRF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2. ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher, 1973.

AGUIAR, M.R.M.P; NOVAES, A.C; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. V. 25. nº. 25. p. 1145-1154, 2002.

ALEXANDRE, T. L. **Espectrometria de raios X aliada a quimiometria no estudo de vegetais**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

ALLEONI, L.R.F; BORBA, R.P; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. **Tópicos Ci. Solo**. V. 4. p. 1-42, 2005.

ALS-NIELSEN, J; MCMORROW, D. **Elements of modern X-ray physics**. 2nd ed. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

ALVES, A. P. DE M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**. 2009. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ARAÚJO, E.M; OLIVEIRA, A. D; ARAÚJO, H. L. D, ARAÚJO, K.D. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e Nylon. Parte 1: Comportamento Mecânico R. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 16, n.1, p. 38-45, 2006.

AUERBACH, S.M; CARRADO, K.A; DUTTA, P.K. **Handbook of layered materials**. Ed. New York: Marcel Dekker, 2004.

BADSHAD, S. **Híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados de sílica mesoporosa e filossilicatos – energética da remoção de cátions na interface sólido/líquido**. 2011. 217 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.

BATISTA, T. **Estudo das interações entre o corante catiônico azul de metileno e partículas de argila em suspensão aquosa. Processos de migração entre partículas**. 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

BERGAYA, F.; THENG, B.C.G.; LAGALY, G. Handbook of clay science. In: _____. **General introduction: Clay, clays minerals and clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 1. p. 1-18.

_____. Handbook of clay science. In: CARRETERO, M. I.; GOMES, C.S.; TATEO, F. **Clays and human health**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 11. p. 717-742.

_____. Handbook of clay science. In: GALÁN, E. **Genesis of Clay Minerals**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 14. p. 1129-1162.

_____. Handbook of clay science. In: KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. **Acid activation of clay minerals**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 7.1. p. 263-287.

_____. Handbook of clay science. In: PETIT, S. **Fourier transform infrared spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 12. p. 909-918.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios X em cristais**. 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>> Acessado em: 27 de Julho de 2015.

BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios X e quimiometria**. 2007. 97 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2007.

BRASIL. Lei nº6.360, de 23 de Setembro de 1976. Dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 24 set. 1976, p.12647.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº 79. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 31 ago. 2000.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº 343. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 28 nov. 2005.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº 48. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 13 mar. 2006.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, p.81-84, 2009.

CARRETERO, M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review. **Applied Clay Science**. V.21, n. 3-4, p. 155 – 163, 2002.

CARRETERO, M.I.; LAGALY, G. Clays and health: An introduction. **Applied Clay Science**. V 36, p. 1-3, 2007.

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, p. 171-181, 2010.

CHAIR, R. T. M; BAILEY, S. W; EBERL, D. D; FANNING, D. S; GUGGNHEIM, S; KODAMA, H; PEVEAR, D. R; SRODON, J; WICKS, F. J. Report of the clay minerals society nomenclature committee: Revised classification of clay materials. **Clays and Clay Minerals**. V.39, nº. 3, p. 333-335, 1991.

CHOY, J. H; CHOI, S.J. OH, J. M; PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**. V. 36, p. 122-132, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. DE S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, n.1, p. 146-152, 2007.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing CO. Massachusetts, 1956.

DA-COL, J. A; SANCHEZ, R. O; TERRA, J; BUENO, M. I. M. S. Análise exploratória rápida e não destrutiva (*screening*) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X. **Química Nova**, v. 36, n.6, p. 874-879, 2013.

DECARREAU, A. Cristallogenèse expérimentale des smectites magnésiennes hectorite, stèvensite. **Bulletin de Mineéralogie** V.103, P. 579–590, 1980.

DE RESENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MANGONI, A. P.; SCARPELLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T. L. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. **Química Nova**, v. 35, p. 257-261, 2012.

DJOMGOUE, P; NJOPWOUO, D. **FT-IR Spectroscopy applied for surface clays characterization**. **Journal of Surface Engineered and Advanced Technology**. V.3. p. 275-282. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/jsemt.2013.34037> Acessado em: 10 de Junho de 2015.

DOMBROWSKY, T; HENDERSON, J. **Acid activation of montmorillonite: methods, mechanisms and applications**. Abstracts of the 11 th International Clay Conference, Carleton University, Ottawa, p. A23, 1996.

EC (European Commission). Regulation no. 1223/2009 of the European parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products. Off. J. Eur. Union L342, 59–209.

FERNANDES, M. V. S. **Avaliação da estabilidade termodinâmica de dimetilsulfóxido intercalado nas estruturas de caulins do nordeste brasileiro**.

2007. 72 f. Dissertação (Mestrado em Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). 1999. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRFTXRF.doc>> Acessado em: 04 de Agosto de 2015.

FONSECA, M.G.; AIROLDI, C.J. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, v.5, n. 5, p.699-707, 2003.

FROST, R. L. Fourier transform raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite. **Clays and clay minerals**. V. 43. N. 2, p. 191-195, 1995.

FUKAMACHI, C. R. B; WYPYCH, F; MANGRICH, A. S. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea-intercalated Kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**. V.313. N.15, p. 537-541, 2007.

GREATHOUSE, J.A; CYGAN, R. T. Molecular dynamics simulation of uranyl (VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V.7. p. 3580-3586, 2005.

GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill: New York, 1953.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co. New York, 2nd ed, 1968.

GONÇALVES, M. V. C. **Aplicação da técnica de difração de raios X usando luz síncrotron para caracterização de esmalte dentário humano fluorótico e de controle**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

HIDALGO, C; ETCHEVERS, J. D; MARTÍNEZ-RICHA, A; YEE-MADEIRA, H; CALDERON, H. A; VERA-GRAZIANO, R; MATUS, F. Mineralogical characterization of the fine fraction (< 2 µm) of degraded volcanic soils and *tepetates* in Mexico. **Applied Clay Science**. V. 49. p. 348-358, 2010.

JENKINS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2nd ed. New York: Wiley - Interscience Publication, 1999.

KEHRIG, H. A; MALM, O. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**. v. 35,n. 3, p. 377-384, 2011.

LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. In: Wypych, F., Satyanarayana, K.G. **Pharmaceutical and cosmetic applications of clays**. Ed Amsterdam, Elsevier, 2004. Cap 9. p. 267–289, 2004.

LIMA, E.F.S. **Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bom Sucesso (Jataí-GO), estudo comparativo da eficiência de extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação**. 77 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas à Saúde) – Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2015.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies - Review. **Vibrational Spectroscopy**. V. 31. p. 1-10. 2003.

MADEJOVÁ, J; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. **Clay and Clays Minerals**. V. 49. nº. 5. p. 410-432, 2001.

MADEJOVÁ, J; KOMADEL, P. **The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides**. Information available from infrared spectra of the fine fraction of bentonites. In: Kloppege, J.T. (Ed.), CMS Workshop Lectures, V. 13, The Clay Minerals Society, Aurora, CO, p. 65–98, 2005.

MANGONI, A.P. **Materiais híbridos baseados em argilas catiônicas e espécies com potencial terapêutico**. 2014. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

MARIANI, F.Q; VILLALBA, J.C; ANAISSI, F.J. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com luz síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The electronic journal of chemistry**. V.5, n.4, p. 249-256, 2013.

MATTIOLI, M; GIARDINI, L; ROSELLI, C; DESIDERI, D. Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. **Applied Clay Science**. V.119. p. 449-454. 2016.

MEIRA, J.M.L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações**. VISA Consultores: comunicações técnicas, 2001.

MELLO, I.S. **Argila de ocorrência de Alto Diamantino – MT utilizada para adsorção de cádmio: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy**. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

NAGATA, N. **Avaliação das propriedades pré-concentradoras de metais das sílicas modificadas para análise por fluorescência de raios X**. 1997. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

NAGATA, N; BUENO, M. I. M. S; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios X**. Química Nova. V. 24. nº. 4. P. 531-539, 2001.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 2009.

NEUMANN, R; SCHNEIDER, C. L; NETO, A. A. Caracterização tecnológica de minerais. Parte II. 2010. Disponível em:<

<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/728/CCL00250010.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 07 de Janeiro de 2016.

NORDBERG, G.F; FOWLER,B.A; NORDBERG, M; FRIBERG, L.T. **Handbook on the toxicology of metals**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

OLIVEIRA, J. S de. **Determinação do grau de hidratação da níquel-fluorohectorita por difração de raios X oriundos de fonte de luz síncrotron**. 2013. 58 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.

OLIVEIRA, L. R. **Metais pesados e atividade enzimática em latossolos tratados com lodo de esgoto e cultivados com milho**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2008.

OLIVEIRA, R. N. **Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M, KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3rd ed. Mexico: Thomson Learning, 2001.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PETRUCELLI, G. C. **Síntese, caracterização e termodinâmica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

RIBEIRO, L. **Estudo dos processos de intercalação e difusão de água em nanosilicatos sintéticos por espalhamento e absorção de raios X de Síncrotron**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

ROSSO, G.T. **Avaliação de metais e pesticidas em peixes, águas e sedimentos coletados no córrego curral de arame, Dourados, MS**. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, 2013.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher, 1989.

SASAKI, J. M. Difração de raios X. Disponível em: < <http://www.raiosx.ufc.br/site/>>. Acesso em: 16 dez. 2015.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em argilominerais**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SCHWAB, N. V. **Determinação de dióxido de titânio em cremes dentais por fluorescência de raios X e calibração multivariada**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2011.

SETTLE, F. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

SILVA, M. L. G. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorskita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

SILVA, M. S; SANTANA, G. P. Caulinita: Estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**. V.2, n.2, p. 54-70, 2013.

SILVA, R. M. C. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ - XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

TAVARES, T.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**. V. 15. nº. 2. p. 147-154, 1992.

TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. V.32. n.3, p. 809-817, 2009.

TIRELI, A.A. **Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

TYAGI, B; CHUDASAMA, C. D; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**. V. 64. p. 273-278, 2006.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade do Paraná, Curitiba, 2010.