

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LETÍCIA SANTOS CARVALHO

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS (REJEITO DA MINERAÇÃO
DE MATÉRIAS-PRIMAS REFRAATÁRIAS) PARA APLICAÇÕES EM
GEOTERAPIA**

Poços de Caldas/MG
2019

LETÍCIA SANTOS CARVALHO

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS (REJEITO DA MINERAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REFRAATÁRIAS) PARA APLICAÇÕES EM GEOTERAPIA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas Área de concentração: Materiais e compósitos cerâmicos.

Orientadora: Prof. ^a Dr^a. Carolina Del Roveri
Co-orientadora: Prof. ^a Dr^a. Sylma Maestrelli

Poços de Caldas/MG
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

C331c Carvalho, Leticia Santos.

Caracterização tecnológica de argilas (rejeito da mineração de matérias-primas refratárias) para aplicações em geoterapia / Leticia Santos Carvalho. -- Poços de Caldas/MG, 2019.

52 f. –

Orientador(a): Carolina Del Roveri.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.

Bibliografia.

1. Argila. 2. Geoterapia. 3. Cosméticos. I. Del Roveri, Carolina. II.
Título.

CDD – 620.11

LETÍCIA SANTOS CARVALHO

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS (REJEITO DA MINERAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REFRAATÁRIAS) PARA APLICAÇÕES EM GEOTERAPIA

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas

Aprovada em 23/08/2019

Profa. Dra. Carolina Del Roveri

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: *Carolina Del Roveri*

Profa. Dra. Grazielle Santos Silva Andrade

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: *Grazielle S. S. Andrade*

Profa. Dra. Claudia Gilbertoni

Instituição: Centro Universitário Herminio Ometto de Araras

Assinatura: *Claudia Gilbertoni*

Poços de Caldas

2019

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

RESUMO

A Geoterapia é um segmento relativamente novo da ciência, em que se utiliza de propriedades de materiais naturais para a cura de doenças e melhoramento estético. As matérias-primas aplicadas nesta área passam por caracterização químico-física e microbiológica, para que atendam às solicitações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Esta pesquisa propõe a caracterização tecnológica de argilas, visando sua aplicação em geoterapia, na área de saúde e estética. A argila, principal objetivo de estudo deste trabalho, denominada argila turfosa, trata-se de rejeito de uma mineração. A mesma não apresenta características para a fabricação de refratários. Devido ao seu alto teor de matéria orgânica, grande parte de sua massa seria perdida ao ser exposta a altas temperaturas. Esta argila foi caracterizada e comparada com amostras de argila já comercializada no setor de saúde e estética com o nome de argila termal. Para tal viabilidade, as argilas foram analisadas do ponto de vista físico-químico por meio de: análises granulométricas, ensaio de plasticidade, difração de raio-x, análise química, capacidade de troca de cátions, entre outros. Os resultados comparados apontaram características que favorecem o emprego da argila turfosa em geoterapia, como sua alta capacidade de troca catiônica, pH próximo ao da pele, composição química dentro dos padrões da ANVISA e elevada superfície específica. Foi possível, também, identificar fatores limitantes como a sua baixa plasticidade, que, restringe as formas de aplicação, quando pretende-se utilizar a argila sem misturas

Palavra-chave: Argilas. Caracterização. Tecnológica. Geoterapia. Estética. Cosméticos. Saúde.

ABSTRACT

Geotherapy is a relatively new segment of science, utilizing the properties of natural materials to cure disease and improve aesthetics. The raw materials applied in this area undergo chemical-physical and microbiological characterization to meet the requirements of the National Health Surveillance Agency. This research proposes the technological characterization of clays, aiming its application in geotherapy, health and aesthetics. Clay, the main objective of this study, called peat clay, is the tailings of a mining. It has no characteristics for refractory manufacture. Due to its high content of organic matter, much of its mass would be lost upon exposure to high temperatures. This clay was characterized and compared with clay samples already marketed in the health and aesthetic sector under the name of thermal clay. For such viability, the clays were analyzed from the physicochemical point of view through: particle size analysis, plasticity test, x-ray diffraction, chemical analysis, cation exchange capacity, among others. The comparative results showed characteristics that favor the use of peat clay in geotherapy, such as its high cation exchange capacity, pH close to the skin, chemical composition within ANVISA standards and high specific surface. It was also possible to identify limiting factors such as its low plasticity, which restricts the application forms, when it is intended to use clay without mixtures.

Keywords: Clays. Technological. Characterization. Geotherapy. Aesthetics. Cosmetics. Health.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração de uma folha tetraédrica.....	16
Figura 2 - Ilustração de uma folha octaédrica.	17
Figura 3 - Estrutura de uma lâmina 1:1.....	17
Figura 4 - Estrutura de uma lâmina 2:1.....	18
Figura 5 - Amostra termal (à esquerda) e turfosa (à direita) empregadas.....	29
Figura 6 - Difratoograma da argila termal, mostrando os padrões selecionados.	41
Figura 7 - Difratoograma da argila turfosa, mostrando os padrões selecionado.....	42
Figura 8 - Análise térmica da amostra termal.....	43
Figura 9 - Análise térmica da amostra turfosa.....	44
Figura 10 - Gráfico da argila turfosa para obter seu limite de liquidez	46
Figura 11 - Gráfico da argila termal para obter seu limite de liquidez.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química por FRX.....	37
Tabela 2 - Capacidade de Troca Catiônica.....	38
Tabela 3 - Valores de pH.....	39
Tabela 4 - Valores de Superfície Específica (BET).	40
Tabela 5 - Análise Mineralógica por Difração de Raios X.	40
Tabela 6 - Dados obtidos no ensaio de LL para amostra turfosa.	45
Tabela 7 - Dados obtidos no ensaio de LL para amostra termal.	45
Tabela 8 - Dados obtidos no ensaio de LP para amostra turfosa.....	47
Tabela 9 - Dados obtidos no ensaio de LP para amostra termal.....	47
Tabela 10 - Valores de LL, LP e IP, calculados a partir de valores experimentais....	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relação entre coloração, composição e finalidade do uso de argilas.....	21
Quadro 2 - Benefícios de alguns elementos.....	22
Quadro 3 - Enfermidade e tratamentos geoterápicos.....	26
Quadro 4 - Enfermidade e tratamentos geoterápicos.....	26
Quadro 5 - Classificação de Jenkins quanto ao IP das argilas.	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	13
3	JUSTIFICATIVA	14
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
4.1	ARGILAS.....	15
4.2	ESTRUTURA BÁSICA E COMPOSIÇÃO	15
4.2.1	Folha tetraédrica	15
4.2.2	Folha octaédrica	16
4.2.3	Lâminas 1:1 e 2:1	17
4.2.4	Espaço interlaminar	18
4.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS	18
4.3.1	Grupo da caulinita	18
4.3.2	Grupo das micas	19
4.3.3	Grupo das emectitas	19
4.3.4	Grupo da sepiolita e paligorsquita	20
4.3.5	Coloração	20
4.4	ARGILAS M GEOTERAPIA: TRATAMENTO DE SAÚDE E ESTÉTICA.....	22
4.4.1	Argilas para uso cosmético	23
4.4.2	Geoterapia.....	24
4.5	ARGILAS TURFOSAS	27
5	MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1	MATERIAIS	29
5.2	MÉTODOS	29
5.2.1	Análise química	29
5.2.1.1	Fluorescência de raio-x	30
5.2.1.2	Capacidade de troca de cátions	30
5.2.1.2	pH.....	31

5.2.2	Análise textural	32
5.2.2.1	Superfície específica	32
5.2.3	Análise mineralógica	32
5.2.3.1	Difração de raios-X.....	32
5.2.4	Análise térmica	33
5.2.4.1	Análise termogravimétrica (TGA)	33
5.2.5	Ensaio tecnológicos	34
5.2.5.1	Limite de liquidez e limite de plasticidade.....	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1	ANÁLISE QUÍMICA	37
6.1.1	Fluorescência de raio-X	37
6.1.2	Capacidade de troca catiônica (CTC)	38
6.1.3	pH	38
6.2	ANÁLISE TEXTURAL	40
6.2.1	Superfície específica	40
6.3	ANÁLISE MINERALÓGICA	40
6.3.1	Difração de raio-X	40
6.4	ANÁLISE TÉRMICA	42
6.4.1	Análise Termogravimétrica	42
6.5	ENSAIOS TECNOLÓGICOS	44
6.5.1	Limite de liquidez e limite de plasticidade	44
7	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Argila é o termo utilizado para designar um material natural, terroso, de granulação fina e que geralmente adquire certa plasticidade ao ser adicionada água; sendo quimicamente formada por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Pode também referir-se a sedimentos clásticos constituídos predominantemente por fragmentos com diâmetros geralmente inferiores a 2 μm (SANTOS, 1989). Estas adquirem, geralmente, plasticidade ao ser adicionada água. Essas matérias primas são de grande importância econômica por serem versáteis e ocorrerem em abundância (POZO; CARRETERO, 2007).

Elas são utilizadas para fins medicinais e estéticos desde os primórdios com a finalidade de curar feridas, aliviar coceira e limpar a pele. Entre as propriedades que justificam esse uso estão a aderência à pele e a sua capacidade de absorção de substâncias como gorduras e toxinas (POZO; CARRETERO, 2007).

Uma das aplicações da argila para esse fim é na prática de geoterapia, sendo a palavra formada por *geo*, que significa terra e *terapia*, tratamento. A geoterapia é empregada desde os primórdios, porém há poucas publicações sobre o tema (ABEL, 2009).

O mercado de saúde, beleza e estética e o mercado de produtos naturais e terapias alternativas vem crescendo constantemente no país apesar da crise econômica. Tendo em vista a oportunidade do mercado e a existência de argilas de indústrias locais, propôs-se a caracterização dessas argilas, visando o emprego destas no setor de geoterapia, abrangendo não só a forma lucrativa de emprego desses rejeitos de empresas, como também o interesse ambiental, com a retirada dos mesmos em depósitos abertos e afins, tendo uma aplicação mais nobre, não sendo carregadas em corpos de água causando assoreamento, além de facilitar o acesso à matéria-prima de interesse.

As argilas caracterizadas tratam-se de: uma argila proveniente de rejeito de uma mina local, da cidade de Poços de Caldas (argila turfosa) que, devido ao seu alto teor de matéria orgânica, não é adequada para o uso em refratários, uma vez que a exposição a elevadas temperaturas acarretaria em enorme perda de massa do material e uma argila já comercializada no setor de saúde e estéticas e disponibilizada

pelo fabricante: Fango Águas de São Pedro (argila termal) para comparação de suas características com a argila de rejeito.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar do ponto de vista físico-químico amostras de argila oriundas de uma mineração de Poços de Caldas, MG, por tratar-se de um rejeito local, e compará-la com matérias-primas já utilizadas em geoterapia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensaios físico-químicos nas amostras de argilas em teste e amostras padrão.
- Comparar propriedades tecnológicas.
- Discutir possibilidades e limitações de aplicações em geoterapia.

3 JUSTIFICATIVA

O mercado de saúde, beleza e estética, apesar da crise econômica enfrentada pelo Brasil, tem se mostrado como um mercado em constante crescimento. O país ocupa a terceira posição no consumo de produtos estéticos, atrás apenas dos Estados Unidos e da China. Entre os motivos para este aumento, encontra-se a ascensão da mulher no mercado de trabalho, a expansão do mercado consumidor masculino, o aumento da expectativa de vida e as novas tecnologias de produtos conforme Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial (SENAC, 2016).

Outro mercado em ascensão é aquele que abrange produtos naturais e terapias alternativas. Segundo dados do Ministério da Saúde, os atendimentos pelo Sistema Único de Saúde (SUS) em terapias alternativas cresceu 670% em 8 anos, passando de 271 mil, em 2008, para 2,1 milhões em 2016. (TERRA, 2017).

Analisando a oportunidade oferecida pelo mercado de bem-estar e saúde e, tendo em vista a existência de rejeitos de argilas oriundas da mineração voltada para o fornecimento de matérias-primas para a fabricação de refratários na região de Poços de Caldas, MG, fez-se a proposição da caracterização de argilas, visando seus empregos no setor de geoterapia. Com isso, atende-se dois segmentos: diminui-se os rejeitos de uma empresa, que precisa retirá-los para poder acessar a matéria-prima que é de seu verdadeiro interesse, além do apelo ambiental, pois este rejeito não será carregado em drenagens ou ficará armazenado em pilhas, acarretando impactos, como assoreamento e se utiliza o material de forma lucrativa, em um mercado emergente.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ARGILAS

As argilas são constituídas por partículas pequenas, compostas por número restrito de minerais, denominados argilominerais podendo conter partículas de um argilomineral ou a mistura de diversos (SANTOS, 1989).

Os minerais de argila estão inclusos dentro da classificação de recursos minerais como minerais industriais. Esses são matérias-primas de grande importância econômica devido a sua abundância e versatilidade. Os filossilicatos, classe na qual estão inclusos os minerais de argila, podem coexistir com outras fases minerais ou amorfas, denominadas fases associadas. Os principais componentes dessas fases são óxidos e hidróxidos (gipsita, hematita, goethita, pirolusita), como também silicatos (zeólitas, quartzo, feldspatos), carbonatos (calcita, dolomita), amorfos (géis de ferro, sílica coloidal, alofana, imogolita, opala) e inclusive matéria orgânica (POZO; CARRETERO, 2007).

4.2 ESTRUTURA BÁSICA E COMPOSIÇÃO

O uso, para qualquer aplicação específica da argila, depende do tipo de sua estrutura e de sua composição química (LÓPEZ-GALINDO, 2006).

As estruturas dos filossilicatos podem ser classificadas em: plano (*plane*), folha (*sheet*) e camada (*layer*). Sendo plano referente a plano de átomos, a folha: tetraédrica ou octaédrica e as camadas 1:1 ou 2:1. As camadas podem ser separadas pela intercalação de materiais como: cátions, cátions hidratados, moléculas orgânicas e grupos e folhas octaédricas de hidróxidos (SANTOS, 1989).

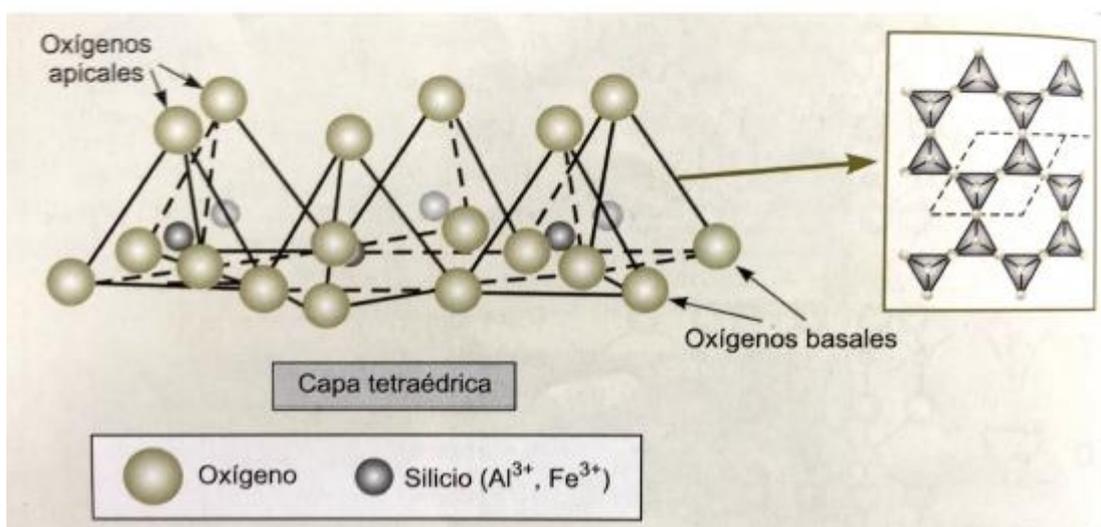
4.2.1 Folha tetraédrica

As folhas tetraédricas são constituídas por tetraedros de átomos ou íons de oxigênio e íons hidroxila que circundam pequenos cátions, sendo principalmente Si^{4+}

e Al^{3+} e ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} (SANTOS, 1989). Uma ilustração dessas folhas pode ser vista na Figura 1.

A ligação entre um tetraedro individual com os seus vizinhos ocorre através de ligações covalentes, com o compartilhamento de três vértices cada. Os oxigênios que o compõe são classificados em basais e apicais. Os primeiros são formadores de um plano de átomo ao longo de uma das bases, sendo ligados apenas a oxigênios que são compartilhados no tetraedro. Já os apicais são aqueles que estão dispostos perpendicularmente a folha dos basais anteriores, sendo constituintes também da capa octaédrica adjacente. Estes oxigênios podem compartilhar vários cátions para a formação de um poliedro de coordenação octaédrica (LÓPEZ-GALINDO, 2006).

Figura 1- Ilustração de uma folha tetraédrica

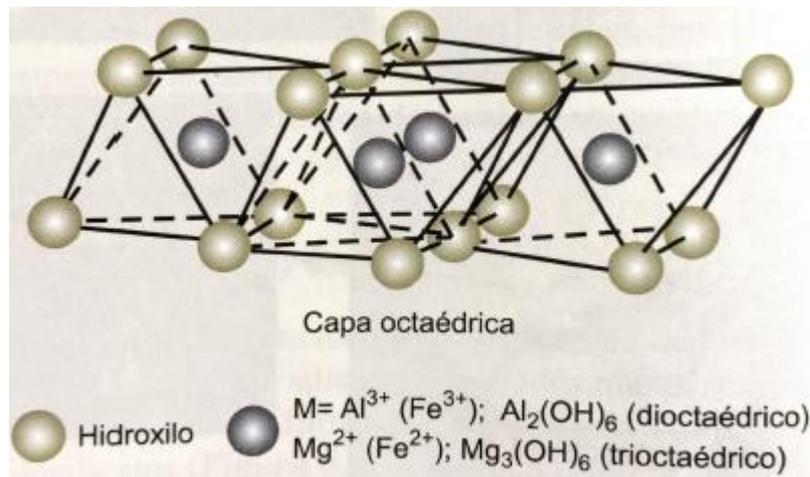


Fonte: Pozzo; Carretero (2017, p.114).

4.2.2 Folha octaédrica

A folha octaédrica, representada na Figura 2 é formada por cátions que são rodeados por 6 oxigênios ou grupo hidroxila. Os cátions são comumente Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , podendo também conter outros cátions menores dos elementos Li, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn. O plano que une a folha octaédrica à tetraédrica é constituído pelos oxigênios apicais compartilhados e OH^- que se dispõem no centro do anel hexagonal, no mesmo nível dos oxigênios apicais (LÓPEZ-GALINDO, 2007).

Figura 2 - Ilustração de uma folha octaédrica

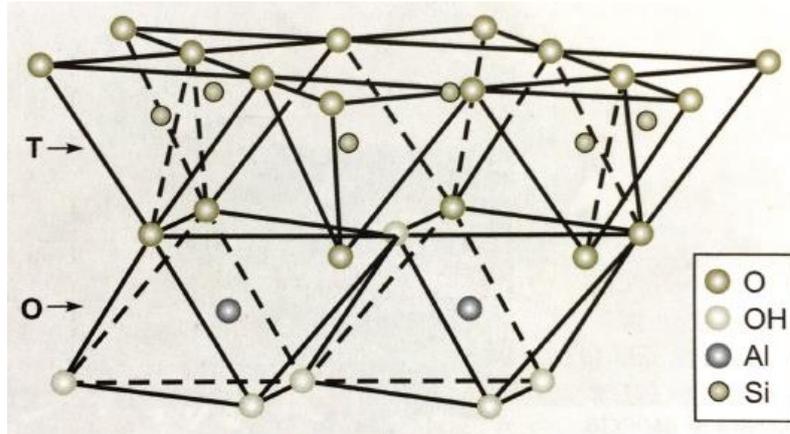


Fonte: Pozzo; Carretero (2017, p. 114).

4.2.3 Lâminas 1:1 e 2:1

As lâminas 1:1 são formadas pela união de uma folha tetraédrica com uma octaédrica. Na Figura 3 observa-se as lâminas, sendo a folha tetraédrica (T) disposta superiormente e a octaédrica (O) na parte inferior da figura.

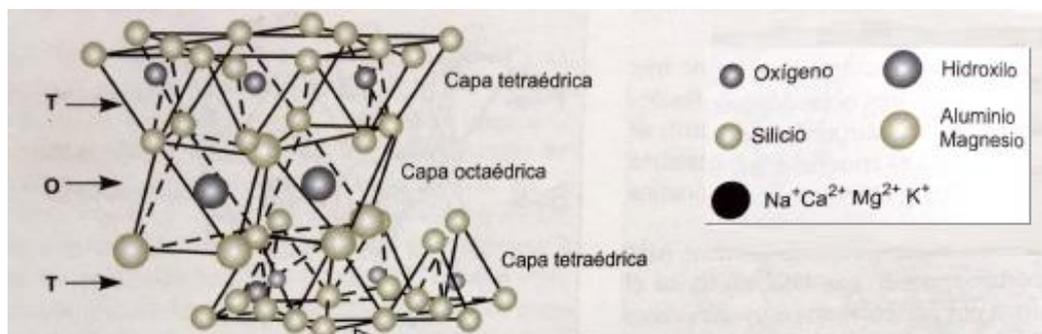
Figura 3 - Estrutura de uma lâmina 1:1



Fonte: Pozzo; Carretero (2017, p.115).

Já as lâminas denominadas 2:1 dão-se pela união de duas folhas tetraédricas com uma octaédrica (POZO; CARRETERO, 2007). A união das duas folhas T pela folha O pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura de uma lâmina 2:1



Fonte: Pozzo; Carretero (2017, p.115).

4.2.4 Espaço interlaminar

Espaço interlaminar corresponde ao espaço entre lâminas sucessivas das argilas. A união entre uma lâmina e uma interlâmina é denominada unidade estrutural. Uma carga negativa é gerada devido às substituições iônicas nas folhas (POZO; CARRETERO, 2007).

4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS

4.3.1 Grupo da caulinita

O grupo caulinita inclui como membros a caulinita, haloisita, dickita e nicrita. A estrutura desses minerais baseia-se em folhas tetraédricas de sílica, alternadas com folhas octaédricas de alumina, com pouca ou nenhuma substituição (LÓPEZ-GALINDO, 2007).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é o principal membro do grupo, fazendo parte dos argilominerais que possuem camadas do tipo 1:1, sendo composta por uma folha de SiO_4 tetraédrica e uma folha octaédrica de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também denominada gibbsita. Essas folhas são ligadas entre si através de um oxigênio comum, resultando em uma estrutura fortemente polar (SANTOS, 1989). A haloisita difere-se da caulinita pela maior substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , o que provoca maior desordem e maior hidratação.

As propriedades organolépticas da caulinita incluem: ser branca, branca acinzentada ou levemente colorida. Entre suas propriedades organolépticas, incluem-se seu sabor terroso e o odor argiloso quando molhada. Quando comparada a outros grupos como esmectitas, possui área específica relativamente baixa, mas possui a capacidade de absorver substâncias moleculares pequenas como proteínas, bactérias e vírus das superfícies das partículas que podem ser facilmente removidos (LÓPEZ-GALINDO, 2007).

4.3.2 Grupo das micas

Os argilominerais pertencentes ao grupo das micas são a montmorilonita, beidelita, nontronita, volvonscóita, saponita, sauconita e hectorita, sendo constituídas por duas folhas de silicatos tetraédricas, tendo uma folha octaédrica como central, ligadas por oxigênios (SANTOS, 1989).

As micas têm como característica a substituição de uma parte do Si^{4+} por Al^{3+} . Em seu espaço intersticial há grandes cátions, como K^+ , para manter o equilíbrio elétrico (POZO; CARRETERO, 2007).

4.3.3 Grupo das esmectitas

A estrutura desse grupo consiste em duas folhas tetraédricas de sílica, intercalada por uma folha octaédrica formada por cátions metálicos, como Al^{3+} ou Mg^{2+} (DAWSON,2013). Nas esmectitas há grande variedade de substituições catiônicas nas folhas que as compõem, sendo frequentes as substituições de Fe^{2+} e Mg^{2+} na folha octaédrica por Al^{3+} e de Al^{3+} por Si^{4+} na tetraédrica, resultando em uma carga negativa. As espécies minerais mais importantes são a montmorilonita e a beidelita que são diferenciadas, basicamente, pela origem da carga (POZO; CARRETERO, 2007).

4.3.4 Grupo da sepiolita e paligorsquita

Este grupo possui uma estrutura muito particular, constituída por barras e canais que são responsáveis pelo hábito fibroso. Os minerais são formados por tetraedros contínuos de silício com hidrogênios. As folhas octaédricas acopladas são lateralmente descontínuas, devido à inversão periódica na orientação e polaridade dos octaedros (POZO; CARRETERO, 2007).

Na sepiolita tem-se a substituição de Si^{4+} por Al^{2+} nas folhas tetraédricas e Mg^{2+} por Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} nas octaédricas. Por ter canais mais amplos que as paligorsquitas, este mineral possui maior quantidade de água. Na sepiolita, a inversão da folha tetraédrica ocorre a cada seis tetraedros, enquanto na paligorsquita é observada a cada quatro (POZO; CARRETERO, 2007).

4.3.5 Coloração

Outra classificação utilizada no setor de bem-estar, para comercialização, ocorre através da coloração da matéria-prima, sendo as argilas divididas em argila verde, preta, rosa, branca, vermelha bege, amarela ou roxa. As cores das argilas estão ligadas as suas composições e essas são responsáveis pela finalidade com que elas serão utilizadas na área da saúde e estética (SILVA, 2011).

Por exemplo, argilas ricas em ferro, silício, magnésio e potássio, possuem ação bactericida, regeneradora e antisséptica. Estes também favorecem a absorção de impurezas, renovação celular, revigoramento de tecidos e ativação da circulação (SILVA, 2011). Algumas relações entre a coloração das argilas, os elementos e a finalidade de seus usos, podem ser observados no Quadro 1

Quadro 1 - Relação entre coloração, composição e finalidade do uso de argilas

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.

Fonte: BALDUÍNO (2016, p.10).

Outras propriedades referentes aos elementos comuns em argilas encontram-se no Quadro 2.

Quadro 2 - Benefícios de alguns elementos

Ca	Essencial para desenvolvimento e manutenção de ossos e dentes saudáveis; favorece coagulação do sangue e contração dos músculos; ajuda a reduzir os riscos de osteoporose
Mg	Promove ativação de mais de 100 enzimas e ajuda nas funções de nervos e músculos
K	Regula ritmo cardíaco, mantém o balanço de fluidos e ajuda a contração dos músculos
Fe	Essencial para a formação e função dos glóbulos vermelhos; importante para a função cerebral
Cr	Contribui para o metabolismo da glucose e regula o açúcar no sangue
Co	Promove a formação de glóbulos vermelhos
Cu	Promove a formação de glóbulos vermelhos e do tecido conjuntivo; atua como catalisador na armazenagem e liberação de ferro para formar hemoglobina; contribui para funcionamento do sistema nervoso central
I	Necessário para a regulação do metabolismo pela hormona tiroide
P	Funciona associado ao Ca para desenvolver e manter ossos e dentes fortes; favorece as funções de outros nutrientes
S	Necessário para as proteínas dos músculos e cabelo; da sua deficiência resulta a degenerescência do colágeno, ligamentos e tendões
Se	Componente essencial de uma enzima antioxidante fundamental para o crescimento e desenvolvimento normais
Zn	Componente essencial de mais de 200 enzimas envolvidas na digestão, metabolismo, reprodução e cura de feridas
Mo	Contribui para o crescimento e desenvolvimento normais
F	Essencial para ossos e dentes; o Ca por si só não é construtor de ossos
Si	Essencial para crescimento normal dos ossos e para a integridade da pele

Fonte: Adaptado de Gomes (2007).

4.4 ARGILAS EM GEOTERAPIA: TRATAMENTO DE SAÚDE E ESTÉTICA

Desde a antiguidade, os minerais são utilizados pelos seres humanos com fins medicinais. Como exemplo, o homem primitivo fazia uso de ocres vermelhos misturados com água e variados tipos de lodo para curar feridas, aliviar coceiras e limpar a pele. Esses materiais foram encontrados com restos de *Homo erectus* e *Homo neanderthalensis* (POZO; CARRETERO, 2007).

Na Grécia antiga, materiais baseados em lama, eram utilizados como antissépticos e cicatrizantes da pele ou contra mordidas de cobras. Terras medicinais foram caracterizadas por Aristóteles, Hipócrates, entre outros. A maioria desses materiais eram argilas, com diferentes nomenclaturas, dependendo de suas origens, composição e propriedades mineralógicas. Cleópatra fazia aplicação de lama do Mar Morto como cosmético e Marco Polo relata a cura da febre de peregrinos muçulmanos pela ingestão de terra rosa (CARRETERO, 2001).

A utilização de balneários como conhecida na atualidade, foi iniciada por gregos e romanos. Os primeiros, consideravam fundamental o emprego dos barros e práticas hidroterápicas para o tratamento de doenças, para ter uma vida saudável e boa forma física. Eles conseguiram sistematizar o uso de águas medicinais para abastecer a maioria dos centros de tratamento (POZO; CARRETERO, 2007).

As práticas hidroterápicas, como conhecidas hoje, foram introduzidas na Europa pelos romanos. Estes diferenciavam as termas e os balneários da seguinte forma: as primeiras destinavam-se apenas para higiene corporal, sendo comum a água ser aquecida. Já nos balneários as águas provinham de mananciais de água quente e traziam benefícios para a saúde (POZO; CARRETERO, 2007).

4.4.1 Argilas para uso cosmético

Os minerais empregados em produtos cosméticos (pós, cremes, emulsões etc.) comumente incluem a paligorsquita, sepiolita, caulinita e esmectita. Entre as características para essa utilização, encontra-se a propriedade de aderência à pele, formando uma película de proteção. Também pode ser citada sua capacidade de absorção de substâncias, como gordura e toxinas (POZO; CARRETERO, 2007).

Para aplicação em sombras e batons são utilizadas as micas, sendo estas também aplicadas em cremes hidratantes para dar luminosidade. (POZO; CARRETERO, 2007).

O uso e aplicação específica de uma argila depende da sua composição mineralógica, a estrutura do mineral e sua composição química. Para serem adequadas para aplicações farmacêuticas e cosméticas, as argilas devem responder à requisitos químicos, físicos e toxicológicos. Elas devem possuir zero ou baixa toxicidade (MATTIOLI, 2015), sendo reguladas pela ANVISA.

De acordo com a Lei N° 6.360, artigo 3º, inciso V:

Cosméticos: produtos para uso externo, destinados à proteção ou ao 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, ruges, "blushes", batons, lápis labiais, preparados anti-solares, bronzeadores e simulatórios, rímeis, sombras, delineadores, tinturas capilares, agentes clareadores de cabelos, preparados para ondular e para alisar cabelos, fixadores de cabelos, laquês, brilhantinas e similares, loções capilares, depilatórios e epilatórios, preparados para unhas e outros (BRASIL, 1976).

Os cosméticos são uma categoria dividida pela ANVISA de acordo com o seu grau de risco, segundo a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) de n° 211 de 14 de julho de 2005. Esse risco pode ser de grau 1, para produtos com risco mínimo, ou grau 2, para produtos com risco potencial. Para essa classificação, os critérios são baseados nas áreas do corpo de aplicação, finalidade do uso do produto, modo de usar e cuidados que devem ser observados (BRASIL, 2000).

Substâncias consideradas perigosas estão definidas pela RDC N° 83, de 17 de junho de 2016. São listadas 1376 substâncias que não devem ser empregadas em produtos para higiene pessoal, cosméticos e perfumes. As substâncias são classificadas como cancerígenas, mutagênicas ou tóxicas para reprodução (BALDUÍNO, 2016).

Os metais considerados prejudiciais à saúde pela ANVISA são 10: As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Pb, Nd, Tl e Zr. Sabe-se, entretanto, que outros metais como Co, Al e Ni, em determinadas concentrações, também oferecem riscos (BALDUÍNO, 2016).

4.4.2 Geoterapia

A geoterapia é um tratamento baseado na aplicação direta de argila em partes afetadas com fins terapêuticos. A palavra é derivada do latim, em que *geo* significa terra e *terapia* tratamento. Esse tratamento é muito antigo, porém possui poucas publicações a respeito (ABEL, 2009).

A geoterapia é indicada para prevenção ou tratamento de doenças. Entre as teorias para a eficácia do tratamento, encontra-se a teoria mineralizante, baseada no

contato dos argilominerais presentes na argila com a pele ou trato gastrointestinal, levando o corpo a entrar em contato com tais minerais. Outra teoria é a microbiana, caracterizando a argila como pobre em substâncias que seriam necessárias à sobrevivência de germes, privando os mesmos dos nutrientes, quando aplicada sobre determinado local (NEVES;2010).

As compressas de argila podem ser aplicadas em qualquer lugar do corpo. Seu uso pode ser externo ou interno, sendo o último feito com a diluição em água. O barro utilizado deve ser livre de qualquer contaminante e a água deve ser mineral (SPETHMANN; 2010). As composições adicionadas às compressas de argilas, localização da deposição das mesmas e finalidades podem ser observadas nos Quadros 3 e 4.

Quadro 3 - Enfermidade e tratamentos geoterápicos

Enfermidade	Usos terapêuticos da argila
Abscessos	Compressa local de argila com mel de abelhas, chá de malva, polpa de babosa e carvão vegetal em pó.
Acne	Banhos de argila com arnica; Compressas locais de argila com cenoura e cebola ralada e mel de abelhas; Ingestão de argila diluída em água.
Aftas	Compressa lombo-ventral; Bochechos de argila diluída em chá de arnica; Pulverização local de argila.
Alergia	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída.
Amigdalite	Compressa lombo-ventral; Gargarejo com argila diluída
Artrite	Compressa lombo-ventral; Compressa de argila (morna) e óleo de eucalipto, óleo de linhaça e orégano, no tórax e costas, 30 minutos.
Broncopneumonia	Compressa lombo-ventral; Compressa no tórax e costas de argila (morna) e óleo de eucalipto, óleo de linhaça e orégano, 30 minutos.
Bronquite	Compressa lombo-ventral; Compressa no tórax e costas de argila (morna) e óleo de eucalipto, óleo de linhaça e orégano, 30 minutos.
Colite	Compressa lombo-ventral com cebola ralada; Ingestão de argila diluída.
Conjuntivite	Compressa local de argila com mel de abelhas e chá de camomila.
Contusões	Compressa local de argila com arnica e óleo de eucalipto.
Diabete	Compressa lombo-ventral de argila com cebola ralada; Ingestão de argila diluída em suco de berinjela.
Difteria	Compressa lombo-ventral; Gargarejos de argila diluída.
Distúrbios nervosos	Compressa lombo-ventral de argila com cebola ralada.
Doenças de pele	Banhos de argila com arnica; Compressas locais de argila com cenoura e cebola raladas e mel de abelhas; Ingestão de argila diluída.
Doenças do coração	Compressa lombo-ventral; Compressa no tórax com argila e alecrim.
Doenças do fígado	Compressa lombo-ventral de argila com chá de camomila, carqueja e picão.
Doenças ginecológicas	Compressa lombo-ventral de argila com cebola ralada.
Eczema	Banhos de argila com arnica; Compressas locais de argila com cenoura e cebola raladas e mel de abelhas; Ingestão de argila diluída
Enterite	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída.
Estomatite	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída.
Estresse	Compressa lombo-ventral de argila com cebola ralada.
Flebite	Compressa lombo-ventral; Banhos de argila; Ingestão de argila diluída.
Frieira	Banhos locais de argila com arnica; Compressas locais de argila com cenoura e cebola raladas e mel de abelhas.
Furúnculos	Compressa local de argila com mel de abelhas, chá de malva, polpa de babosa e carvão vegetal.
Gases intestinais	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída

Fonte: ABEL (2009, p.24).

Quadro 4 - Enfermidade e tratamentos geoterápicos

Enfermidade	Usos terapêuticos da argila
Gastrite	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída
Gengivite	Compressa lombo-ventral; Bochechos de argila diluída em chá de arnica; Pulverização local de argila em pó.
Gota	Compressa lombo-ventral; Compressa local com argila e cebola ralada.
Hálito, mau	Gargarejos com argila diluída em água.
Hemorragias uterinas	Compressa lombo-ventral com argila e cebola ralada.
Hematomas	Compressa local com argila e arnica macerada e óleo de eucalipto.
Hemorróidas	Compressa lombo-ventral; Compressa local de argila com repolho macerado; Ingestão de argila diluída.
Hipercloridria	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída
Insônia	Compressa na região da nuca.
Intoxicação intestinal	Compressa lombo-ventral de argila e cebola ralada; Ingestão de argila diluída.
Leucorréia	Compressa lombo-ventral de argila e cebola ralada.
Micose	Banhos de argila com arnica; Compressas locais de argila com cenoura e cebola raladas e mel de abelhas; Ingestão de argila diluída.
Nefrite	Compressas locais de argila com cebola ralada.
Neurastenia	Banhos de argila com cebola ralada.
Oftalmia	Compressa local de argila com mel de abelhas e chá de camomila.
Pancadas	Compressa local de argila com arnica macerada e óleo de eucalipto.
Picada de inseto	Compressa local de argila com própolis.
Pleurisia	Compressa quente de argila com semente de linhaça e gengibre, no tórax e nas costas, 20 minutos.
Problemas menstruais	Compressa lombo-ventral de argila e cebola ralada.
Queimaduras	Compressa local de argila com polpa de babosa e/ou bananas assadas (frias). Substituir a cada 10 minutos.
Reumatismo	Banhos de argila com cebola ralada; Compressa local de argila (morna) com cebola ralada, gengibre e óleo de linhaça, 30 minutos.
Úlcera gástrica	Compressa lombo-ventral de argila e cebola ralada e/ou polpa de babosa; Ingestão de argila diluída.
Urticária	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída.
Varizes	Compressa local de argila com arnica macerada.
Verminose	Compressa lombo-ventral; Ingestão de argila diluída em água de alho.
Vômito	Ingestão de argila diluída.

Fonte: ABEL (2009, p.24).

O uso e aplicação específica de uma argila depende da sua composição mineralógica, a estrutura do mineral e sua composição química. Para serem

adequadas para aplicações farmacêuticas e cosméticas, as argilas devem responder a requisitos químicos, físicos e toxicológicos (MATTIOLI, 2015). Esses requisitos são regulados pela ANVISA como por meio da RDC nº 211, 83, leis e outros artigos provenientes das mesmas.

4.5 Argilas turfosas

Materiais argilo-arenoso formados pela decomposição de vegetais são denominados turfás. Argilas turfosas são argilas ricas em matéria orgânica (MO). Devido à alta quantidade de matéria orgânica, essas argilas apresentam elevada perda ao fogo (PF) (ROVERI, 2011). Outra propriedade atrelada à elevada quantidade de matéria orgânica é a menor plasticidade do material. A MO pode influenciar negativamente a plasticidade, elevando a aderência e aumentando a coesão das partículas (RIBEIRO, 2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

A amostra utilizada para teste é uma argila turfosa, proveniente de um rejeito da área de Mineração da Togni Refratários S/A. Além desta amostra, empregou-se amostra de referência de argila termal proveniente da empresa Fango Águas de São Pedro, com nome comercial de argila termal, empregada como padrão de comparação, por já ser utilizada comercialmente na finalidade de estudo.

Na Figura 5, encontra-se a imagem das amostras turfosa e termal empregadas.

Figura 5 - Amostra termal (à esquerda) e turfosa (à direita) estudadas



Fonte: Da autora.

5.2 MÉTODOS

A primeira etapa realizada foi a preparação das amostras. A amostra de argila turfosa foi moída em moinho periquito e submetida a peneiramento em peneira ABNT de 100 mesh (abertura de 0,149 mm).

Para a caracterização das argilas foram utilizados os métodos descritos a seguir.

5.2.1 Análise química

Diversas técnicas são empregadas para identificação e quantificação dos elementos químicos presentes em minerais naturais. Entre elas, as mais comumente empregadas, atualmente são: a fluorescência de raios x, *X-Rays Fluorescence Spectroscopy*, em inglês (FRX), a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado por indução, *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES), e a espectrometria de absorção atômica, *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) (POZO; CARRETERO, 2007).

5.2.1.1 Fluorescência de raio-X

A fluorescência de raio-X (FRX) baseia-se na medida das intensidades dos raios-x característicos que são emitidos pelos elementos constituintes da amostra na forma de fótons (FILHO, 1999). A técnica permite caracterizar a composição química de elementos presentes na amostra, fazendo-se de forma quantitativa e qualitativa (ABEL, 2009).

A técnica, devido a sua simplicidade e precisão, vem sendo cada vez mais empregada em argilas e mineiras argilosos. Os equipamentos permitem analisar elementos químicos com número atômico maiores ou igual a 4 (RAIMUNDO,2009).

Utilizou-se o equipamento de FRX do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP - Rio Claro. As duas amostras (padrão e a amostra de estudo) foram fundidas em matriz de Borato e foram analisados quantitativamente os elementos maiores. As análises químicas realizadas foram quantitativas, feitas na UNESP RIO CLARO/IGCE/DPM, utilizando o equipamento modelo Axios PW 4400/40 DY1686. Os resultados estão expressos na Tabela 1.

5.2.1.2 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca catiônica (CTC), está relacionada à quantidade de cátions que um argilomineral ou argila pode adsorver ou trocar. Essa capacidade ocorre devido às substituições isomórficas, podendo influenciar fortemente determinadas

propriedades físico-químicas. As camadas encontram-se eletricamente desequilibradas, devido as posições dos cátions. Quando em contato com a água, estes se hidratam, aumentando o espaçamento basal. Devido a isso, aqueles que ocupam posição interlaminar, tornam-se suscetíveis a troca por reação química estequiométrica (BERTELLA, 2008).

A capacidade de troca catiônica é equivalente à medição do total das cargas negativas de um mineral, já que esta é a soma de todos os cátions de troca que um mineral pode reter a determinado pH. A CTC de um mineral é dependente de sua densidade superficial e sua superfície específica (POZZO; CARRETERO,2007).

A análise foi realizada por adsorção de azul de metileno pelo método da mancha (MORENO,2010).

Pesou-se 1g de solo passante em peneira de 2 mm e seca em estufa. Empregou-se solução aquosa de azul de metileno de concentração de 0,76 g.L⁻¹. Adicionou-se a amostra em um Erlenmeyer e em seguida 5 mL de azul de metileno. Agitou-se manualmente e deixou em descanso por 5 min. Agitou-se novamente e aplicou-se a mistura em papel filtro. O procedimento foi repetido até notar uma zona azul em torno do circula de azul de metilo – argila, significando que ocorreu a saturação das superfícies das argilas.

A CTC é calculada com base no volume gasto da solução de azul de metileno (V), az concentração do mesmo (C) e o peso do solo seco (P), como observado na Equação 1.

$$CTC = \frac{V.C.100}{P} \quad (1)$$

5.2.1.3 pH

A medição do pH das amostras turfosa e termal foi realizada empregando medidor de pH mPA210 Ms Tecnocon. Aferiu-se também o pH da água empregada na solução. Para tal medição pesou-se 5g de cada amostra e adicionou-se, a cada uma 25mL de água destilada em béqueres, agitando com bastão de vidro. As

suspensões, solos-amostras, foram agitadas frequentemente com o bastão de vidro durante 1 hora. Após este intervalo aferiu-se o pH de ambas.

5.2.2 Análise Textural

5.2.2.1 Superfície específica

A superfície específica (SE) de uma argila consiste no somatório das áreas superficiais externas e internas por unidade de massa, mensurável em função da absorção de água. A SE tem como unidade metro quadrado por grama (m^2/g). Essa propriedade é influenciada por fatores como: densidade, distribuição dimensional do grão e regularidade superficial (RUIPIAS, 2016).

Para determinação de área superficial específica de pós cerâmicos, um dos métodos empregados é o BET, cujo nome deve-se ao nome dos idealizadores: Brunauer, Emmet e Teller (COSTA, 2009).

O método BET consiste na passagem de corrente de nitrogênio (N_2) e Hélio (He) pela atmosfera seca em temperatura próxima a de ebulição do N_2 . Ocorre a adsorção de uma camada monomolecular de N_2 sobre as partículas da amostra, podendo ser quantificada. Altera-se a temperatura para a ambiente e liberando o N_2 adsorvido, medido o segundo volume de N_2 . Calcula-se a SE utilizando os dois valores medidos e a equação do BET (VELHO, 1993).

5.2.3 Análise Mineralógica

5.2.3.1 Difração de raios-x

A técnica de difração de raio x é a técnica mais amplamente utilizada para a identificação de minerais. Ela baseia-se na interferência de um feixe de raio x com a rede cristalina. As longitudes das ondas empregadas são pequenas e dependentes do metal utilizado para a geração dos raios x.

Quando a onda interage com o material cristalino, origina-se a dispersão, que produz interferências, podendo estas serem construtivas ou destrutivas (POZO;

CARRETERO, 2007). Quando as ondas dispersas se reforçam mutuamente, as suas amplitudes são somadas. Um feixe difratado é aquele composto por grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente (CALLISTER, 2007).

O método do pó cristalino é o mais utilizado, dentro das aplicações de raio x, para a identificação de substâncias minerais. A amostra, moída em um tamanho fino (<50 µm), depositada em um porta amostras e introduzida em um difratômetro de raio x. O radiação x incide continuamente sobre a amostra. Um difratograma é obtido como resultado e este exhibe uma série de picos. A partir da aplicação da lei de Bragg, apresentada na Equação 2, é possível calcular o valor do espaçamento interplanar (d_{khl}), sendo a comprimento da onda (λ) dos raios x conhecido e o valor do ângulo de difração (θ) medido como 2θ no aparelho. Esses valores são conhecidos para diversos minerais, sendo comparados aos valores da análise para definir quais são os minerais em questão (POZO; CARRETERO, 2007).

$$n\lambda = 2d_{khl}\sin\theta \quad (2)$$

As amostras para a realização de análise mineralógica por Difração de Raios-X foram desagregadas em almofariz, em água, com uso de pistilo revestido de borracha. Os estudos de análise total foram realizados no Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP Rio Claro, em Difratômetro de Raios X marca Panalytical, sendo as medidas realizadas com radiação de cobalto (comprimento de onda igual a 1,7893 Å). A velocidade do goniômetro foi definida com passo igual a 0,05 graus e tempo de exposição de 0,8 s por cada passo. A interpretação foi realizada no software High XPERT Plus, utilizando o Banco de Dados PDF4 para análise.

5.2.4 Análise Térmica

5.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises térmicas são realizadas por técnicas que medem variações de massa e variações volumétricas ou de seus produtos de reação em função da temperatura. Há mais de doze técnicas de análises térmicas (SKOOG, 2007).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma análise em que se registra, de forma contínua, a massa de uma amostra submetida a condições atmosféricas controladas, em função do aumento de sua temperatura ou do tempo (SKOOG, 2007).

Outra técnica de análise térmica é a calorimetria diferencial exploratória (DSC), ela é amplamente utilizada devido a sua rapidez, simplicidade e a ser acessível. No DSC a amostra que se deseja analisar e uma amostra de referência são posicionadas no instrumento. A temperatura é aumentada em uma taxa específica e mede-se a diferença entre o fluxo de calor na amostra e no referencial (SKOOG, 2007).

Um dos instrumentos empregados para análise térmica é o STA (analisador térmico simultâneo) que podem realizar tanto medidas de TGA quanto DSC.

As análises térmicas das amostras de argilas foram realizadas na UNIFAL-MG, *Campus* Poços de Caldas, no Labmat utilizando o analisador simultâneo DSC/TG - STA 449 F3 JUPITER da Netzsch, na faixa de 30°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em cadinho de alumina e fluxo de nitrogênio de 100 mL. min⁻¹.

5.2.5 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

5.2.5.1 Limite de Liquidez e Limite de Plasticidade

A plasticidade de um material pode ser definida como a propriedade física de um material ao ser submetido a um esforço, em deformar-se continuamente e de forma irreversível sem fraturar. Isso ocorre devido à água funcionar como um lubrificante, facilitando o deslizamento de uma partícula sobre a outra ao exercer esforço sobre elas. A medida que o material seca, há mudança na consistência do material (POZZO; CARRETERO, 2007).

O método mais utilizado para medir essa propriedade é o método de Atterberg. Com esse método é possível calcular o limite de plasticidade (LP) e o limite de liquidez (LL). A diferença entre esses dois limites é o índice de plasticidade, como exibido na Equação 3.

$$IP = LL - LP$$

(3)

A partir do índice de plasticidade é possível classificar as argilas segundo Jenkins, conforme é apresentado no Quadro 5 (CAPUTHO, 1994).

Quadro 5 - Classificação de Jenkins quanto ao IP das argilas

Fracamente plástica	IP < 7
Moderadamente plástica	7 < IP < 15
Altamente plástica	IP > 15

Fonte: CAPUTHO (1994, p.56)

Para obter o limite de plasticidade deve-se rolar uma massa de argila umedecida, visando obter um formato cilíndrico. Tal forma deve possuir aproximadamente 3 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento. O movimento deve ser continuado até começar a formar rachaduras, sendo a umidade nesse momento o limite de plasticidade (POZZO; CARRETERO, 2007). A umidade é encontrada a partir da Equação 4. Em que Ph é a massa úmida; Ps, a massa seca; Pr a massa do recipiente e h a umidade em porcentagem.

$$h = \frac{Ph - Ps}{Ps - Pr} \cdot 100$$

(4)

Para obter o limite de liquidez, água é adicionada à argila até formar uma pasta e ela é adicionada a um Casagrande. Com o auxílio de um cinzel, a massa é dividida em duas partes e com a manivela, realizam-se golpes até que as duas partes divididas entrem em contato. O processo é repetido com massas diferentes. Um gráfico é feito relacionando a umidade com o logaritmo dos golpes. O valor relativo à 25 golpes é o limite líquido (POZZO; CARRETERO, 2007). A umidade em porcentagem é calculada pela Equação 5.

$$W(\%) = \frac{M_w - M_{ss}}{M_{ss} - M_r} \cdot 100$$

(5)

Onde M_w corresponde à massa úmida e M_{ss} à massa de sólido seco e M_r é a massa do recipiente. Os teores de umidade foram calculados segundo NBR 6450/86.

O índice de plasticidade foi realizado no Laboratório Multiusuário III do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL - Campus de Poços de Caldas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE QUÍMICA

6.1.1 Fluorescência de raio-X

Na Tabela 1 encontram-se os elementos maiores identificados por FRX nas amostras e a perda ao fogo (PF) em porcentagens.

Tabela 1- Análise química por FRX

Amostra	Turfosa	Termal
SiO₂	23,72	50,34
TiO₂	1,27	1,68
Al₂O₃	26,77	33,09
Fe₂O₃	1,76	1,22
MnO	0,03	0,02
MgO	0,26	0,12
CaO	0,38	0,05
Na₂O	0,03	0,03
K₂O	0,82	0,85
P₂O₅	0,24	0,10
PF	44,73	12,58
Total	100,02	100,07

Fonte: Da autora.

A amostra denominada “termal” já é empregada para uso como cosmético. Comparando os elementos encontrados com aqueles que constam na RDC nº83 da ANVISA, não se encontra nenhum dos que não podem constar em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Percebe-se que as argilas já empregadas em usos cosméticos são compostas, em maior porcentagem, por SiO₂ e Al₂O₃. A argila de estudo apresenta concentração próxima de Al₂O₃, porém apresenta menos da metade do percentual de SiO₂ que as argilas de referência. O dióxido de silício, segundo o Quadro 1, possui propriedades de rejuvenescimento, hidratação e purificação da pele.

Fe_2O_3 e MgO e CaO , possuem propriedades bactericidas, regeneradoras e anticépticas, sendo largamente aplicados em cosméticos (PETERLE,2014).

Os polifosfatos são utilizados em formulações cosméticas, tendo finalidade de agente quelante, tamponamento de pH, mas principalmente devido a sua atividade antioxidante e bactericida (PEREIRA,2007). Nota-se maior porcentagem de P_2O_5 na amostra turfosa.

A argila turfosa apresenta perda ao fogo elevada, quando comparada às amostras em teste. Trata-se de uma argila rica em matéria orgânica, o que justifica a elevada PF. Este resultado deverá ser considerado ao se iniciar os tratamentos térmicos para calcinação, pois quase 50% em massa será perdida caso a calcinação ocorra acima de 700°C .

6.1.2 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os dados obtidos para a CTC encontram-se na Tabela 2. Os valores são expressos em milequivalente/100g (meq/100g).

Tabela 2 - Capacidade de Troca Catiônica

Amostra	meq/100g
Termal	72
Turfosa	96

Fonte: Da autora.

Encontra-se falta de estudos científicos de CTC para argilas direcionadas à geoterapia ou uso em cosméticos. Porém, encontrou-se para emprego em peloterapia, que se difere por empregar água do mar e necessitar de maturação da mistura antes de aplicar no paciente. Os valores de CTC mínimo para peloterapia são de 10 meq/100g, sendo que ambas as amostras possuem valores superiores a esse.

6.1.3 pH

O pH é o logaritmo negativo da concentração de íons H^+ (SKOOG, 2007). Ele é usado para medir acidez ou alcalinidade do meio em solução aquosa. A escala de pH considera valores superiores a 7, ácidos; valor igual a 7, neutros e superiores a 7, básicos (ANRADE, 2010).

O pH da pele é levemente ácido, variando entre 4,6 e 5,8 (COSTA, 2006). A acidez da pele é importante, pois atua na proteção contra atividades bactericidas e fungicidas. Os valores variam de acordo com a área medida, sendo seus valores superficiais resultado de substância solúveis no estrato córneo, suor, de sebo segregado e dióxido de carbono de difusão (MELO; CAMPOS, 2016).

Estudos multicêntricos foram realizados medindo-se o pH da superfície da pele do antebraço antes e após aplicação de produtos cosméticos por 24 horas, abstendo-se do banho. O pH caiu de $5,12 \pm 0,56$ para $4,93 \pm 0,95$. Conclui-se que o pH da pele é, em média, 4,7 (BAREL, 2009).

De acordo com a ANVISA em seu Guia Nacional para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos considera pHs iguais ou inferiores a 2 e superiores a 11,5 corrosivos não devendo produtos com esses valores sendo submetidos a testes.

É descrito por autores que o pH ideal para produtos cosméticos é aquele próximo ao pH da pele, sendo menos agressivo a mesma (REBELLO, 2015).

Os valores de pH das amostras e da água encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de pH

Amostra	pH
Água	7,00
Termal	8,80
Turfosa	4,28

Fonte: Da autora.

O pH da amostra termal apresentou-se levemente básico, enquanto o pH da turfosa é considerado ácido. O pH da amostra turfosa aproxima-se do pH da pele, podendo ser considerada menos agressiva. Embora a amostra termal possua pH mais

alcalino, sendo pHs similares aos encontrados em sabonetes em barra utilizados no dia a dia, pHs alcalinos podem ser prejudiciais a flora natural da pele (MELO; CAMPOS, 2016).

6.2 ANÁLISE TEXTURAL

6.2.1 Superfície Específica

Na Tabela 4 encontram-se os valores das superfícies específicas para as amostras termal e turfosa.

Tabela 4 - Valores de Superfície Específica (BET)

Amostras	Superfície Específica (m²/g)
Termal	8,5059
Turfosa	43,1925

Fonte: Da autora.

Percebe-se maior superfície específica na amostra turfosa. Maior SE, no caso de emprego na área de cosméticos, favorece propriedades de absorção nos pós, o que resulta em retenção da oleosidade cutânea, podendo contribuir para cicatrização e secagem (PETERLE, 2014).

6.3 ANÁLISE MINERALÓGICA

6.3.1 Difração de Raios-X

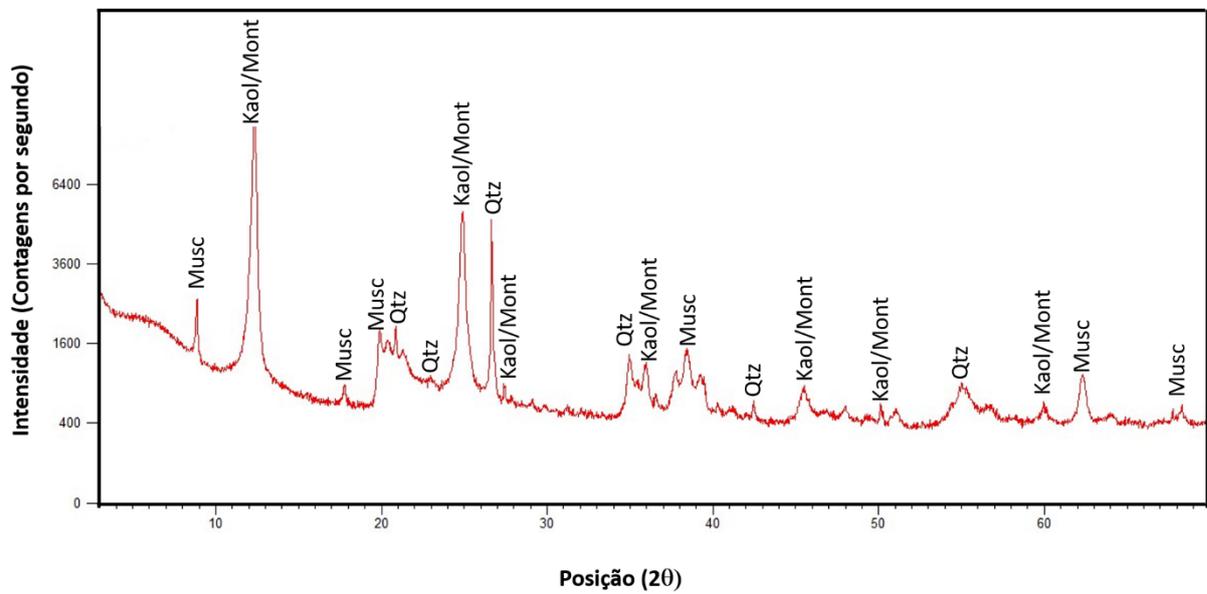
O resumo dos resultados qualitativos da Interpretação de Dados de Difração de Raios X podem ser observados na Tabela 5. Nas Figuras 6 e 7 pode-se observar os difratogramas das amostras.

Tabela 5 - Análise Mineralógica por Difração de Raios X

Fases	Amostras	
	Turfosa	Termal
Haloisita	X	
Quartzo	X	X
Muscovita		X
Matéria Carbonosa	X	
Gibbsita	X	
Caulinita-Montmorillonita		X

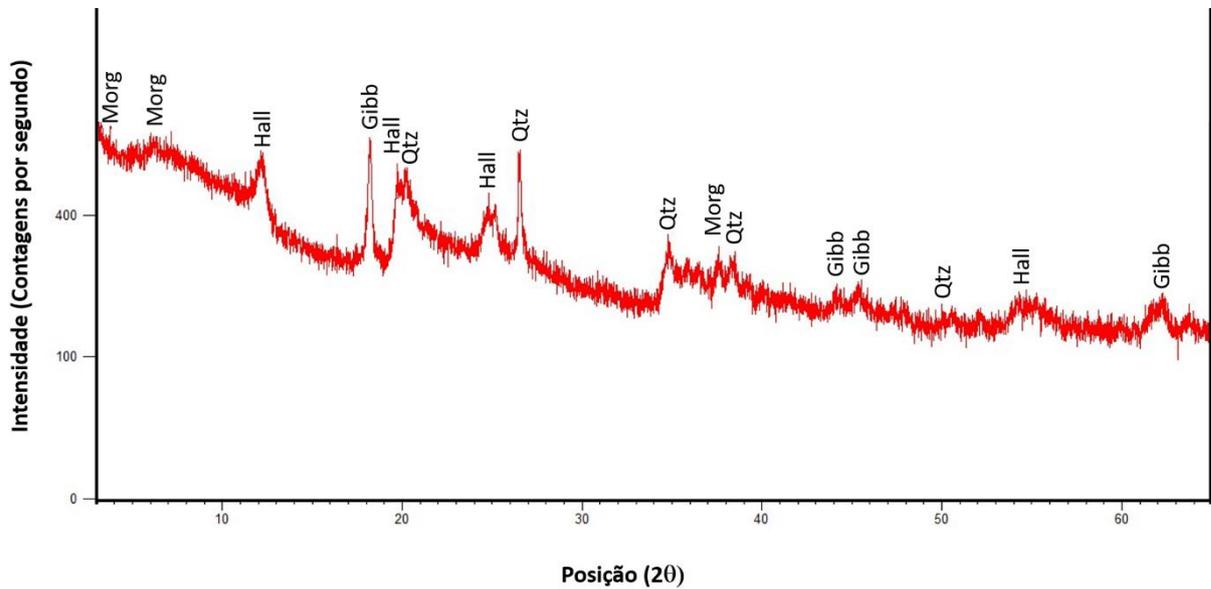
Fonte: Da autora.

Figura 6 - Difratoograma da argila termal, mostrando os padrões selecionados



Fonte: Da autora.

Figura 7 - Difratoograma da argila turfosa, mostrando os padrões selecionados



Fonte: Da autora.

A fase mineral comum entre as amostras é o quartzo. De forma geral as amostras são compostas predominantemente por argilominerais e a mineralogia acessória é dada em função da natureza de cada amostra.

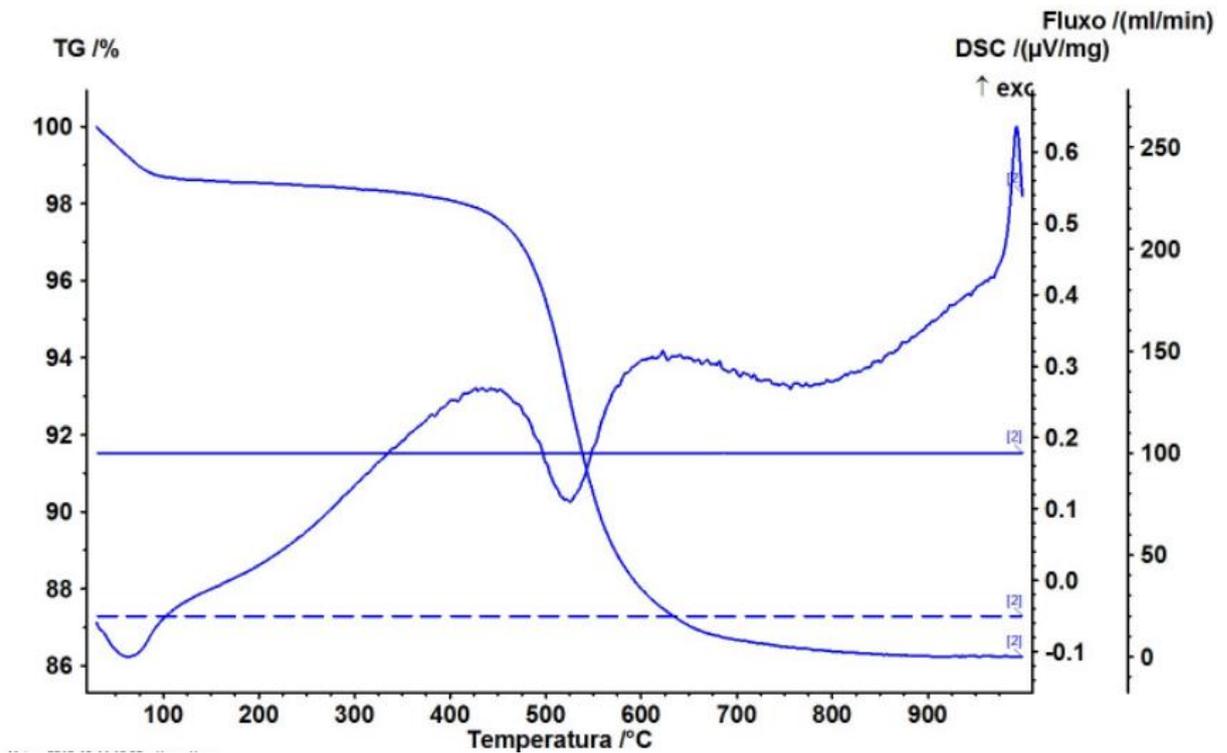
As amostras turfosa e termal apresentam no DRX presença de quartzo. Porém, a análise desta fase em difração de Raios X é complexa, pois pela ótima cristalinidade, seus picos apresentam-se sempre marcantes, sobrepondo outras fases.

6.4 ANÁLISE TÉRMICA

6.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva obtida TGA obtida pela análise térmica para a amostra termal encontra-se na Figura 8, enquanto a TGA para a turfosa é representada na Figura 9.

Figura 8 - Análise térmica da amostra termal

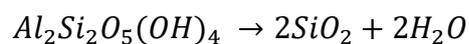


Fonte: Da autora.

Observa-se, na Figura 8, que a amostra termal sofre maior perda inicial de massa, após o aquecimento até 100°C, de cerca de 1,5%, sendo referente a perda de água. Quando submetida a temperatura em torno de 450°C até 650°C, ocorre uma segunda perda de aproximadamente 12 %, totalizando perda de, aproximadamente, 13,5%.

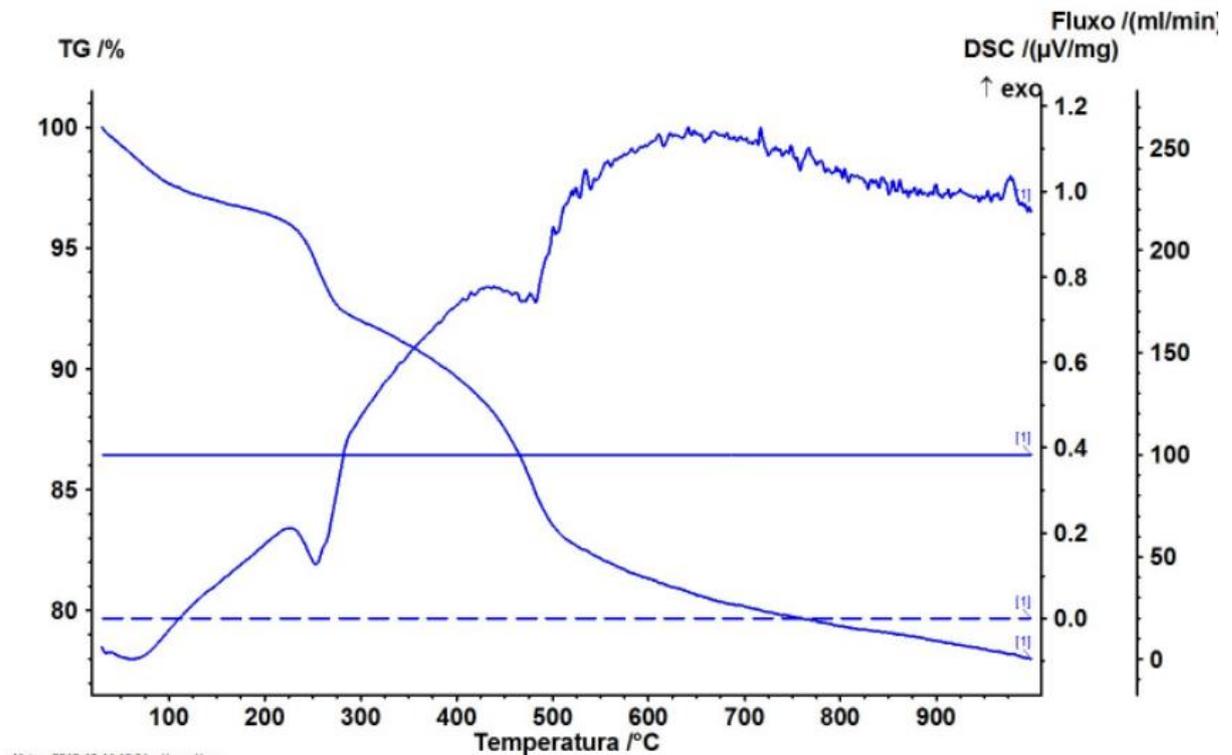
Baseado na bibliografia é possível observar que, a segunda perda de massa corresponde a desidroxilação da fase caulinita, observada pelo pico endotérmico centrado da curva DTA em aproximadamente 525°.

A reação encontra-se na Equação 2.



(6)

Figura 9 - Análise térmica da amostra turfosa



Fonte: Da autora.

Na Figura 9, observa-se perda de massa de cerca de 4% até a temperatura aproximada de 200°C. Nota-se uma segunda perda de 5% de 200°C até 250°C, seguida de perda de 10% entre 250°C e 500°C e uma última perda entre 500°C e 1000°C de 6%. Totaliza-se perda de massa aproximada de 25%. Não se encontrou em bibliografia degraus de TGA semelhantes aos da argila turfosa, mas pode-se relacionar a perda de massa à perda de MO. A análise da porcentagem da variação de massa em função do aumento da temperatura é necessária para possíveis tratamentos térmicos que venham a ser realizados na argila.

6.5 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

6.5.1 Limite de liquidez e limite de plasticidade

Realizou-se o ensaio de limite de liquidez segundo a NBR 6449/16. Neste ensaio, o limite é encontrado plotando um gráfico com linha de tendência, em que o eixo das coordenadas representa o número de golpes (em escala logarítmica) e as abcissas representam os teores de umidade (W%) obtidos. Os teores de umidade foram encontrados pela Equação 5. Os valores obtidos no ensaio encontram-se na Tabela 6, para amostra turfosa.

Tabela 6 - Dados obtidos no ensaio de LL para amostra turfosa

Nº de Golpes	Mw (g)	Mss (g)	Mr(g)	W (%)
30	11,1	9,40	5,9	48,57
18	10,61	9,05	6,05	17,24
16	9,87	8,34	5,43	18,35
13	10,98	9,28	6,02	18,32
15	12,45	10,17	5,87	22,42

Fonte: Da autora.

Para a amostra termal, os valores estão exibidos na Tabela 7.

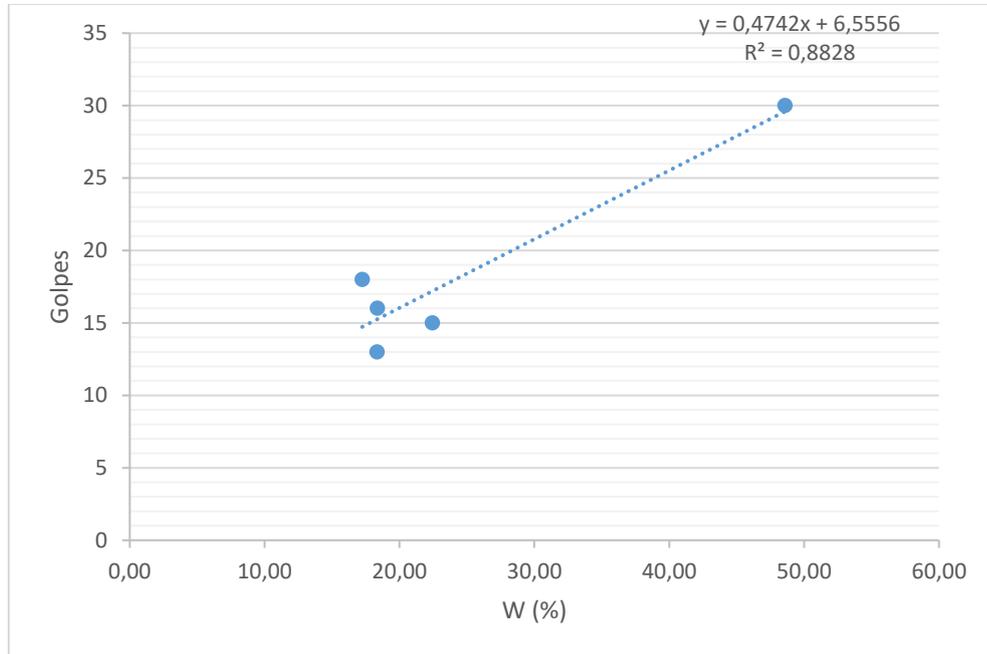
Tabela 7 - Dados obtidos no ensaio de LL para amostra termal

Nº de Golpes	Mw (g)	Mss (g)	Mr (g)	W (%)
32	8,42	7,65	5,98	46,11
33	8,27	7,60	6,13	45,58
16	8,61	7,84	6,38	52,74
20	8,57	7,90	6,47	46,85
18	8,90	7,64	5,19	51,43

Fonte: Da autora.

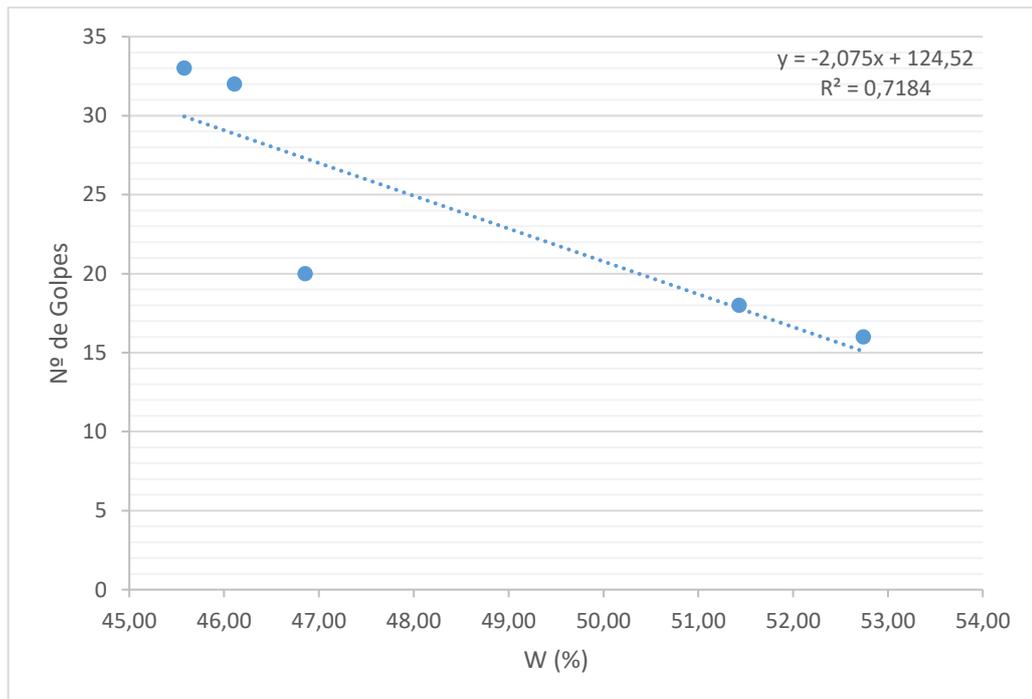
O gráfico da argila turfosa encontra-se na Figura 10, enquanto o correspondente à argila termal encontra-se na Figura 11.

Figura 10 - Gráfico da argila turfosa para obter seu limite de liquidez



Fonte: Da autora.

Figura 11 - Gráfico da argila termal para obter seu limite de liquidez.



Fonte: Da autora.

Nota-se diferença entre a tendência das retas dos gráficos das duas argilas. Isso pode ser atribuído a dificuldade de moldar a amostra turfosa nos padrões necessários para o ensaio.

O ensaio do limite de plasticidade foi realizado segundo a NBR 7180/84. Três valores de umidade satisfatórios, por não diferirem mais de 5% da média entre eles, foram executados para os três tipos de argila.

Os valores obtidos experimentalmente estão apresentados na Tabela 8 para a amostra de argila turfosa.

Tabela 8 - Dados obtidos no ensaio de LP para amostra turfosa

Amostra	Ph	Ps	Pr	h
1	8,42	7,73	6,09	42,07
2	7,42	7,22	6,48	27,03
3	6,81	6,46	5,46	35,00

Fonte: Da autora.

Para a amostra termal, os valores experimentais encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos no ensaio de LP para amostra termal.

Amostra	Ph	Ps	Pr	h
1	6,51	6,18	5,16	32,35
2	7,53	7,16	5,96	30,83
3	7,92	7,62	6,58	28,85

Fonte: Da autora.

O limite de plasticidade é resultante da média aritmética dos três valores de umidade, expresso em porcentagem. Para o índice de plasticidade, empregou-se a Equação 3. Os valores para as amostras de LP, LL e IP, estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de LL, LP e IP, calculados a partir de valores experimentais

Amostra	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Turfosa	38,90	34,95	3,95
Termal	47,96	30,68	17,28

Fonte: Da autora.

Comparando os dados do Quadro 4 com os valores da Tabela 10, classifica-se ambas as argilas, termal como altamente plásticas, uma vez que seu índice de plasticidade é superior a 15 e a argila turfosa como não plástica, por possuir IP inferior a 5.

7 CONCLUSÃO

As características da argila obtida a partir de rejeitos (turfosa), ao serem comparadas com argilas já utilizadas em geoterapia e em cosméticos, são semelhantes em aspectos de composição química, porém possui menos da metade do teor de sílica e perda ao fogo muito superior as outras amostras. A elevada PF deve-se ao elevado teor de matérias orgânica. A baixa porcentagem de sílica, segundo literatura, está diretamente relacionada ao menor índice de plasticidade. A composição química também não apontou elementos proibidos pela ANVISA para a finalidade geoterápica, porém, análises para detectar traços desses materiais devem ser realizadas para certificação da não presença dos mesmos. Quanto a CTC, o valor para ambas as argilas se encontram superiores ao limite mínimo considerado adequado para aplicação similar à geoterapia, peloterapia, sendo respectivamente, 72 e 96 meq/100g. Observa-se que a turfosa possui maior capacidade de troca catiônica. Ao tratar-se da comparação entre os pHs das amostras, o pH da argila proveniente de rejeitos aproxima-se mais do pH da pele, considerado menos agressivo para a aplicação em questão. A SE da argila turfosa também é superior à termal, sendo essa, proporcional à absorção de oleosidade pelas argilas, segundo literatura citada. A termal é altamente plástica (IP>15), quando caracterizada quanto ao seu índice de plasticidade, enquanto a turfosa é não plástica (IP<7). Esse menor valor de IP está relacionado ao teor de SiO₂ presente e a elevada quantidade de matéria orgânica, uma vez que esta promove aderência e aumenta a coesão entre as partículas. Quanto mais plásticas, melhor a maleabilidade da argila, característica importante para a finalidade de aplicação.

A partir das caracterizações realizadas, nota-se potencial na argila de rejeitos para a aplicação em geoterapia, tendo como fator limitante o elevado teor de matéria orgânica, que influencia em suas propriedades. É de conhecimento que MO da argila turfosa é antiga, o que indica ser mais inativa. Para melhor análise da argila, faz-se necessária análise microbiológica para caracterização da matéria orgânica. A calcinação é uma alternativa para eliminação da MO, porém, pode acarretar em elevada perda de massa, sendo necessária avaliar a viabilidade da mesma.

REFERÊNCIAS

- ABEL, A. **Caracterização de argilas para uso em saúde e estética**. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Cerâmica) - Universidade de Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2009.
- ADAMIS, Z. *et al.* Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. **Environmental health criteria**, Geneva, v. 231, p. 12- 191. 2005.
- AGENOR, P.B.L. *et al.* Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**. São Paulo, v. 24, n. 1, p. 18-23, jan./fev. 2001.
- ANDRADE, J.C., QUÍMICA ANALÍTICA BÁSICA: Os conceitos ácido-base e a escala de pH. **Chemkeys**. Campinas. n. 1, p. 1-5, jan. / 2010.
- BALDUINO, A.P.Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas à Saúde) - Universidade federal de Goiás, Jataí, GO, 2016.
- BAREL, A.O. *et. al.* **Handbook of cosmetic science and technology**. 3. Ed. New York: Inoforma Healthcare, 2009.
- BARTELLA, *et. al.* Determinação da capacidade de troca catiônica em argilas. *In: Encontro de química da região sul, XVI* , 2008. Blumenau, SC. Blumenau, SC, 2008.
- CRESMASCO, M.A.. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos**. 2 ed. São Paulo: Blücher, 2014.
- COSTA, T.C.C. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de argilominerais**. 2009. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.
- FABBRI, G.T.P. **Caracterização da fração fina de solos tropicais através da adsorção de azul de metileno**. 1994. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP, 1994.
- GOMES, C.S.F.; SILVA, J.B.P.. Minerals and clay minerals in medical geology. **Elsevier: Applied Clay Science**, Aveiro, n. 36, p. 4-21, jan./ 2007.
- MELO, M.O.; CAMPOS P.M.G.B.M., Função de barreira da pele e pH cutâneo. **Cosmetics & Toiletes** , Ribeirão Preto, v. 28., p. 34-38, mai./jun. 2016.
- MORENO, M.M.T; DEL ROVERI; C., **Métodos analíticos em geoquímica** - Instituto de Geociência e Ciências Exatas. Rio Claro, SP, 2010.
- NEVES, L.C.P.. Terapias Naturais na Saúde, **Revista Saúde**. Guarulhos, v. 4, n 3, p. 1-74, 2010.

PEREIRA, J.C.B.. **Estudo físico-químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral**. 2007. Dissertação (Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

PETERLE, J.P. *et. al.* **Caracterização físico-química de argilas para aplicabilidade em formulações cosméticas**. *In*: Congresso brasileiro de cerâmica, 58º. Bento Gonçalves: Universidade de Caxias do Sul, 2014. p. 3836-3840.

POZO, M.I.; CARRETERO, M. **Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente**. 1 ed. Madrid: Thomson, 2007.

RAIMUNDO, C.M.L. **Caracterização de argilas para utilização em peloterapia**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, PT, 2008.

REBELLO, T. **Guia de produtos cosméticos**. 6 ed. São Paulo: SENAC, 2005.

RIBEIRO, C.G.. Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila. **Cerâmica Industrial**, Aveiro, v. 9, n. 3, p. 1-9, mai./jun. 2004.

RIVAS, L.R.D. *et. al.* Efecto de la arcilla medicinal em quemadura de segundo grado em pacientes del hospital nacional Alberto Sabogal Sologuren. **Revista peruana de medicina integrativa**, Lima, v. 1, n. 1, p. 25-30, jan. 2016.

ROVERI, C.D. *et al.* Estudo da aplicação de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas. *In*: Congresso brasileiro de cerâmica, 55º. Poços de Caldas: UNIFAL-MG. Porto de Galinhas, 2011. p. 225-230.

RUPIAS, O.J.B.. **Caracterização mineralógica, geoquímica e tecnológica de argilas de Cafumpé – Moçambique**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2016.

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

ESTÉTICA: Setor permanece em alta. 16 de novembro de 2016. **SENAC**. Disponível em <http://www.sp.senac.br/jsp/default.jsp?newsID=a20352.htm&testeira=359&template=&unit>>. Acesso em: 12 de ago. 2017.

SILVA, M.L.G. **obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, 2011.

SKOOG, D.A. *et. al.* **Principals of chemical analysis**, 6 ed.. Belmont: Books Cole, 2007.

SPETHMANN, C.N. **Medicina alternativa de A a Z..** 7 ed. Uberlândia: Natureza, 2004.

MERCADO de Terapias Alternativas em Alta. **TERRA.** 13 de jul. 2017. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/noticias/dino/mercado-de-terapias-alternativas-em-alta,409e1ed15778e21deed02a427506d8062097exbu.html>>. Acesso em: 12 ago. d2017.

VELHO, J.L.. **Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria de papel.** Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 1993.