

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**JÚLIA DANELUZ**

**A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGILA COMO  
PRINCÍPIO ATIVO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

**CAXIAS DO SUL  
2018**

**JÚLIA DANELUZ**

**A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGILA COMO  
PRINCÍPIO ATIVO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos e coordenação do Prof. Me. Tomás Augusto Polidoro.

**CAXIAS DO SUL**

**2018**

**JÚLIA DANELUZ**

**A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGILA COMO  
PRINCÍPIO ATIVO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química, e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Graduação em Engenharia Química em 25 de junho de 2018.

**Orientadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Valéria Weiss Angeli

## DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Julio César Daneluz, por ser meu maior exemplo na vida.

## RESUMO

As argilas são minerais que possuem características e propriedades que possibilitam sua aplicabilidade na área cosmética, e por isso são incorporadas em formulações como princípio ativo. Diante disso, o objetivo do trabalho foi avaliar a influência de uma argila, denominada argila V, sobre as características físico-químicas de um gel hidrofílico de Aristoflex<sup>®</sup>, um co-polímero do ácido sulfônico acriloldimetiltaurato e vinilpirrolidona neutralizado. Inicialmente, foi realizada a caracterização por difratometria de raios X (DRX) das fases cristalinas presentes e a composição química elementar por fluorescência de raios X (FRX). Após a argila V foi descontaminada com calor seco (120°C/24h) e foi caracterizada por meio da avaliação microbiológica e distribuição granulométrica por peneiramento. Foram preparadas formulações cosméticas em gel, utilizando a argila V com partículas na faixa  $\leq 180 \mu\text{m}$  em 3 diferentes concentrações: 1%, 3% e 5% e um gel padrão sem argila. As formulações foram avaliadas em função das características organolépticas (cor, odor, aspecto e textura), pH, viscosidade, espalhabilidade e teste de centrifugação. A avaliação microbiológica, após a descontaminação, mostrou que a amostra de argila está em conformidade com os parâmetros estabelecidos pela legislação. A difração de raios X mostrou que a argila apresenta caulinita, illita, quartzo e vermiculita, e é composta principalmente por silício e alumínio, de acordo com a FRX. A análise granulométrica identificou que 63,22% das partículas retidas foram de tamanho superior a  $710 \mu\text{m}$ . As características organolépticas apresentadas pelas formulações foram adequadas, com aspecto homogêneo, textura suave e refrescante e coloração compatível com a argila V utilizada. Os valores de pH obtidos para as formulações ficaram dentro da faixa aceitável pela legislação, entre 5,5 e 6,5, e foi verificado que o gel possui alta espalhabilidade, se distribuindo regularmente na pele. A avaliação da viscosidade evidenciou que as formulações são fluidos não newtonianos, com comportamento pseudoplástico. Além disso, as viscosidades aumentaram com o aumento da concentração de argila V nas formulações. O teste de centrifugação mostrou que as formulações são estáveis, não apresentando separação de fases. Os resultados obtidos com os testes demonstraram que a argila V possui potencial de aplicação em produtos cosméticos, podendo ser utilizada para incorporação em formulações cosméticas em gel contendo Aristoflex<sup>®</sup> como espessante.

**Palavras-chave:** argila, cosméticos, formulação, gel

## LISTA DE FIGURAS, QUADROS E TABELAS

Figura 1 – Estrutura dos argilominerais em camadas a) octaédricas e b) tetraédricas. .....	11
Figura 2 – Campos de estudo onde as argilas são materiais importantes. ....	12
Figura 3 – Estruturas cristalinas dos argilominerais nas formas 1:1 e 2:1.....	14
Figura 4 – Estrutura tridimensional dos géis hidrofílicos. ....	19
Figura 5 – Faturamento líquido da indústria química brasileira (em bilhões) em 2017. .....	20
Figura 6 – Distribuição geográfica das empresas do ramo cosmético no Brasil. ....	21
Figura 7 – Mapa de localização da extração da argila V. ....	25
Figura 8 – Fases cristalinas da argila V.....	32
Figura 9 – Distribuição granulométrica da argila. ....	36
Figura 10 – Aparência das formulações em gel. ....	37
Figura 11 – Viscosidade dos géis.....	39
Figura 12 – Espalhabilidade dos géis.....	40
Quadro 1 – Aplicação das argilas na área cosmética de acordo com a cor e composição. ....	24
Quadro 2 – Ensaio microbiológicos realizados com a amostra. ....	27
Quadro 3 – Características organolépticas dos géis. ....	37
Tabela 1 – Composição química (em % m/m) de algumas argilas.....	11
Tabela 2 – Peneiras utilizadas para a análise granulométrica. ....	28
Tabela 3 – Constituição do gel. ....	28
Tabela 4 – Composição da argila V. ....	33
Tabela 5 – Avaliação microbiológica da amostra de argila.....	34
Tabela 6 – Valores de pH das amostras. ....	38

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	9
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
2.1	ARGILAS .....	10
<b>2.1.1</b>	<b>Definição e obtenção</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Propriedades</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Classificação</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Aplicabilidade</b> .....	<b>15</b>
2.2	COSMETOLOGIA .....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Formulação cosmética</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2.2</b>	<b>A indústria de cosméticos</b> .....	<b>19</b>
2.3	APLICAÇÃO DE ARGILAS NA COSMETOLOGIA.....	22
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
3.1	AMOSTRA DE ARGILA.....	25
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	25
<b>3.2.1</b>	<b>Fases cristalinas presentes</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Composição química elementar</b> .....	<b>26</b>
3.3	DESCONTAMINAÇÃO DA AMOSTRA .....	26
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA APÓS O PROCESSO DE DESCONTAMINAÇÃO .....	27
<b>3.4.1</b>	<b>Avaliação microbiológica</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Distribuição granulométrica</b> .....	<b>27</b>
3.5	DESENVOLVIMENTOS DAS FORMULAÇÕES COSMÉTICAS.....	28
3.6	CONTROLE DE QUALIDADE DAS FORMULAÇÕES CONTENDO ARGILA .....	29
<b>3.6.1</b>	<b>Análise organoléptica</b> .....	<b>29</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Determinação do pH</b> .....	<b>30</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Avaliação da viscosidade</b> .....	<b>30</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Determinação da espalhabilidade</b> .....	<b>30</b>
<b>3.6.5</b>	<b>Teste de centrifugação</b> .....	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	32
<b>4.1.1</b>	<b>Fases cristalinas presentes</b> .....	<b>32</b>

4.1.2	Composição química elementar.....	33
4.1.3	Avaliação microbiológica .....	34
4.1.4	Distribuição granulométrica .....	35
4.2	CONTROLE DE QUALIDADE DAS FORMULAÇÕES CONTENDO ARGILA .....	36
4.2.1	Análise organoléptica .....	36
4.2.2	Determinação do pH.....	37
4.2.3	Avaliação da viscosidade .....	38
4.2.4	Determinação da espalhabilidade.....	40
4.2.5	Teste de centrifugação .....	41
5	CONCLUSÕES .....	42
	REFERÊNCIAS.....	43
	APÊNDICES .....	47

## 1 INTRODUÇÃO

As argilas são compostos de origem mineral, extraídos do solo pela decomposição de rochas. São materiais naturais constituídos por partículas de granulometria inferior a 2  $\mu\text{m}$ . As argilas possuem algumas propriedades singulares que permitem uma variada aplicabilidade em diversas áreas, incluindo a cosmetologia.

A indústria cosmética está ganhando cada vez mais espaço no mercado. O Brasil se destaca como o terceiro maior consumidor de cosméticos do mundo, representando 9,4% do consumo mundial. Em 2016, o ramo de cosméticos, perfumaria e higiene pessoal brasileiro teve um faturamento estimado em 45 bilhões de reais (ABIHPEC, 2017).

Em todos os ramos da indústria química, sempre existe uma grande procura por produtos de origem natural, que não causem danos ao meio ambiente e ao usuário. Em relação aos cosméticos, produtos desse tipo apresentam a vantagem de não agredir a pele e serem mais benéficos para o corpo. Conseqüentemente, possuem grande potencial de aplicação no mercado.

Diante do panorama do setor, surge a necessidade de buscar inovações. Com o intuito de aprimorar formulações cosméticas com seus atributos, as argilas vêm sendo muito utilizadas, por se caracterizarem como compostos naturais. De acordo com a constituição de uma argila, ela pode apresentar diferentes funções e benefícios para a pele, como hidratação, controle de oleosidade e cicatrização.

A engenharia química está presente em qualquer processo em escala laboratorial ou industrial que envolva transformações químicas ou físicas, e o enfoque no segmento industrial é o desenvolvimento de produtos inovadores. No segmento de cosméticos, o engenheiro químico é de extrema importância na pesquisa e desenvolvimento da formulação, no gerenciamento e otimização do processo de produção e no controle de qualidade do produto por meio de análises laboratoriais.

Este trabalho visou utilizar amostras de uma argila originária de Tocantins, denominada argila V, para desenvolver uma formulação cosmética. A argila foi caracterizada e foram realizados testes para definir suas propriedades e aplicabilidades. Foi proposta uma formulação em gel contendo a argila V com a função de princípio ativo, de modo a aprimorar os resultados da formulação.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi verificar a influência de diferentes concentrações da argila V, utilizada como princípio ativo, em um gel hidrofílico de Aristoflex®.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar a amostra de argila por meio das fases cristalinas e composição química.

Avaliar o efeito da descontaminação térmica da argila executando a avaliação microbiológica após a descontaminação.

Realizar a distribuição granulométrica da argila.

Preparar formulações cosméticas em gel hidrofílico utilizando como espessante o Aristoflex®, para incorporação de concentrações de 1%, 3% e 5% de argila, e avaliar a influência das diferentes concentrações de argila no gel por meio da análise organoléptica dos testes de pH, viscosidade, espalhabilidade e centrifugação.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ARGILAS

#### 2.1.1 Definição e obtenção

O estudo dos materiais é de extrema relevância na área da engenharia, uma vez que abrange pesquisas e projetos sobre as estruturas e propriedades dos mesmos, buscando aplicabilidades e soluções para problemas atuais (CALLISTER JR., 2000).

Os materiais cerâmicos são constituídos por átomos metálicos e não metálicos. Eles são resistentes a altas temperaturas, isolantes elétricos e térmicos, e apresentam alta dureza (CALLISTER JR., 2000). Os minerais são elementos inorgânicos cristalinos originários do solo, pelo desgaste das rochas. Um dos materiais cerâmicos mais utilizados industrialmente são os minerais argilosos, por serem abundantes na natureza e apresentarem baixo custo (COELHO; SANTOS, 2006).

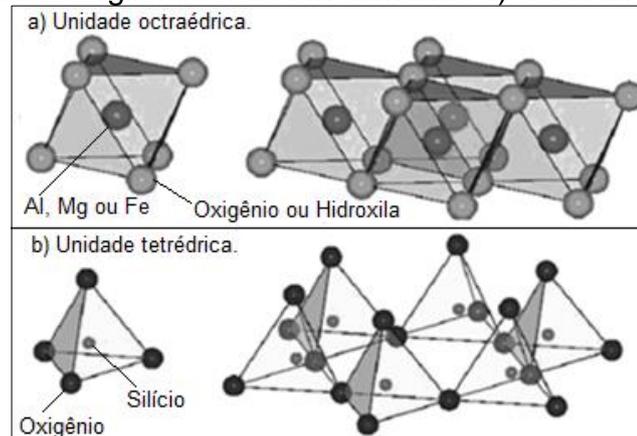
Os argilominerais são minerais inorgânicos originários da decomposição do solo e das rochas. São formados pela ação do vento, chuva e calor, definido como intemperismo, que provoca um arraste e posterior sedimentação das partículas. No decorrer do tempo, as rochas e o solo são modificados pelo efeito desse fenômeno ou por outras interferências naturais e físico-químicas, tendo sua composição química alterada e o tamanho de suas partículas reduzido. Essas pequenas partículas residuais são as argilas (ROCHA, SUAREZ; GUIMARÃES, 2014).

As argilas são minerais naturais, terrosos, constituídos por partículas ou cristais de tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$  (GOMES, 1988). Segundo Coelho e Santos (2006), os argilominerais podem ser conceituados como “silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes”.

Como pode ser observado na Figura 1, na estrutura cristalina das argilas existem unidades octaédricas com um cátion de alumínio ou magnésio disposto no centro, rodeado por dois planos de hidroxila ou oxigênio, e unidades tetraédricas compostas por um cátion de silício no centro, rodeado por 3 átomos de oxigênio.

Com a expansão horizontal dessas duas estruturas, surgem camadas octaédricas de alumina e camadas tetraédricas de sílica. Com a sobreposição dessas estruturas, originam-se os cristais (COELHO; SANTOS, 2006).

Figura 1 – Estrutura dos argilominerais em camadas a) octaédricas e b) tetraédricas.



Fonte: adaptado de Favero (2017).

Lopez-Galindo, Viseras e Cerezo (2007) explicam que a composição química das argilas naturais utilizadas industrialmente é muito variável. Essas diferenças estão ligadas principalmente ao contexto geológico dos diferentes depósitos e aos minerais minoritários presentes nas argilas. A Tabela 1 apresenta a formação de algumas das argilas mais comuns.

Tabela 1 – Composição química (em % m/m) de algumas argilas.

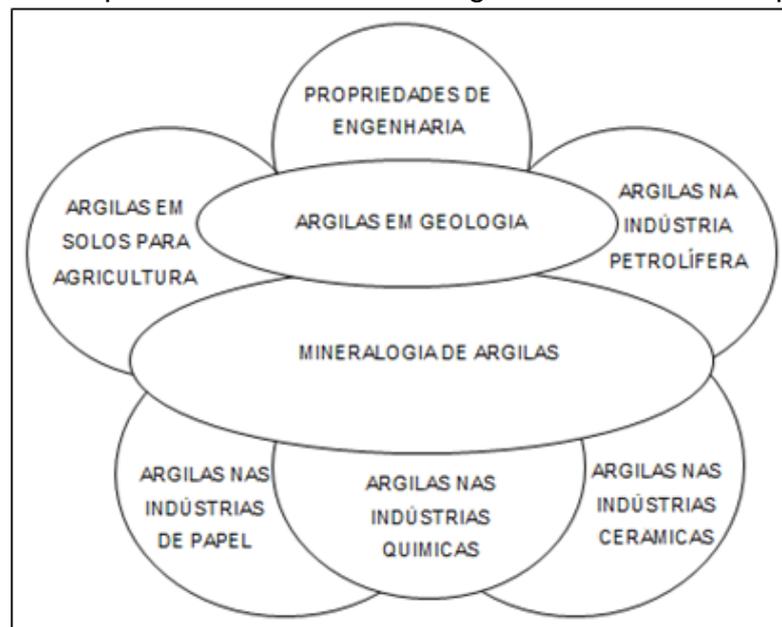
	Caulinita	Talco	Montmorilonita	Saponita	Paligorsquita	Sepiolita
SiO <sub>2</sub>	46,55	63,37	51,43	40,46	55,31	55,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,49		19,76	10,15	10,24	
MgO		31,88	3,27	20,71	10,49	24,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,83	3,54	3,53	
FeO				4,82		
CaO			1,69	1,94		
Na <sub>2</sub> O			0,11	0,25		
K <sub>2</sub> O			0,04	0,32	0,47	
TiO <sub>2</sub>						
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
MnO				0,24		
Li <sub>2</sub> O						
F						
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13,96	4,75	7,99	4,24	10,17	19,46
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>			14,88	13,33	9,79	

Fonte: adaptado de Lopez-Galindo; Viseras; Cerezo (2007).

As argilas são formadas, sobretudo, por argilominerais, mas podem conter traços de outros minerais e matéria orgânica ou impurezas como compostos à base de carbonatos, sulfatos, feldspatos, ferro, cálcio, sódio, potássio e bário (GOMES, 1988; CALLISTER JR., 2000; MATTIOLI et al., 2016). São compostas por um mineral argiloso ou pela mistura de dois ou mais tipos, o que confere a cada composto características e particularidades diferentes (GOMES, 2002).

O interesse pelo estudo dos argilominerais engloba diferentes áreas, como geologia, agronomia, química, mineralogia, cerâmica, engenharia, farmácia e cosmética. Devido à sua composição, propriedades e aplicações, as argilas são materiais atrativos em pesquisas em todas as áreas citadas (MEIRA, 2001; LÓPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007). Santos (1992) explica pela Figura 2 que alguns campos de estudo são sempre mais aprofundados que outros.

Figura 2 – Campos de estudo onde as argilas são materiais importantes.



Fonte: adaptado de Santos (1992).

### 2.1.2 Propriedades

As propriedades e aplicabilidades de uma argila são definidas pela sua mineralogia e constituição, a partir de testes de caracterização. Entre os principais métodos se destacam a difração de raios X (DRX) e a fluorescência de raios X (FRX) (MATTIOLI et al., 2016). As concentrações dos componentes presentes em

diferentes tipos de argilas se distinguem por diversos fatores, incluindo o local de origem de onde foram extraídas (LOPEZ-GALINDO; VISERAS; CERESO, 2007). E ainda, em um mesmo local, podem existir argilas de variados tipos e características distintas (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Os argilominerais possuem propriedades reológicas procedentes das características morfológicas e da carga superficial das partículas. Seus cristais são dispostos em forma de lâminas, o que gera uma alta capacidade de sorção, pois os espaços entre as lâminas permitem que a água se acumule e faça com que ocorra um aumento de volume (SAMPAIO, 2006).

Uma das singularidades das argilas é a dimensão, distribuição e forma de seus grãos, que garantem certas propriedades vantajosas. Elas possuem uma superfície específica elevada, que é muito relevante em alguns processos industriais. Suspensões contendo argila sofrem um aumento contínuo e irreversível na sua viscosidade ao longo do tempo, se não houver adição de água (MEIRA, 2001).

Argilas são materiais hidroplásticos, ou seja, quando ocorre a adição de água, elas adquirem propriedades plásticas (CALLISTER JR., 2000). A plasticidade é influenciada pela mineralogia, forma e carga elétrica dos cristais, estado de desfloculação e granulometria da argila. Quando submetidas à posterior secagem, as argilas tornam-se duras, rígidas e consistentes, apresentando elevada resistência mecânica (MEIRA, 2001). Quando submetida a altas temperaturas a argila sofre fusão, permitindo seu manuseio durante o cozimento (CALLISTER JR., 2000). Quando sinterizada a cerca de 1000 °C, adquire características como alta dureza (GOMES, 1988).

As argilas são capazes de interagir com inúmeros materiais e substâncias, devido à sua grande área superficial composta por ligações químicas não saturadas (SAMPAIO, 2006). Esses argilominerais têm excelente capacidade de troca iônica, o que significa que podem trocar íons existentes no exterior de seus cristais, entre as suas camadas estruturais ou em outros espaços interiores, resultando em um desequilíbrio de cargas elétricas, o que influencia em algumas de suas propriedades físico-químicas (MEIRA, 2001; MATTIOLI et al., 2016).

Com o intuito de ampliar a gama de aplicações tecnológicas das argilas, há ainda a possibilidade de modifica-las quimicamente, ajustando assim suas propriedades físico-químicas. Desse modo, esse material se torna adequado para os

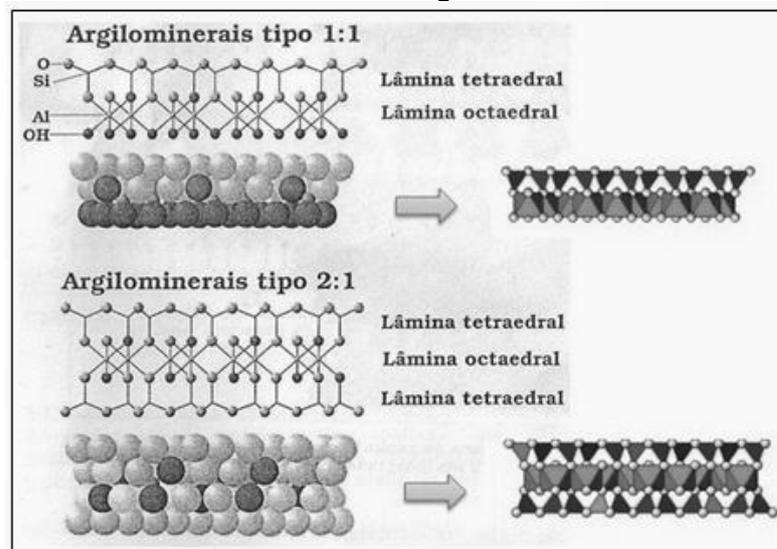
mais variados segmentos, como as indústrias químicas, farmacêuticas e cosméticas (COELHO; SANTOS, 2006).

### 2.1.3 Classificação

Em relação à origem das argilas, elas são classificadas em primárias ou secundárias. As argilas primárias encontram-se em forma de pó, e são provenientes do solo decomposto naturalmente por intervenções físico-químicas ao longo dos anos. As argilas secundárias possuem forma de lama ou de pasta, sendo originárias de partículas sedimentadas pelo arraste provocado por ventos e chuvas (SOUZA; ANTUNES JR., 2008).

Outra classificação possível para os argilominerais é em relação às suas estruturas cristalinas, baseada nas folhas das camadas estruturais, que podem ser de dois tipos: estruturas 1:1 ou 2:1. As estruturas 1:1 possuem uma camada octaédrica com cátions de Al e Mg ligada a uma camada tetraédrica com cátions de Si, e contemplam os argilominerais ferríferos, as serpentinas e as caulinitas. Já as estruturas 2:1 possuem duas camadas tetraédricas envolvendo uma camada octaédrica, e abrangem as esmectitas, micas, cloritas, vermiculitas, paligorsquita, talco-pirofillita e sepiolita. A Figura 3 mostra os dois tipos de estruturas. (COELHO; SANTOS, 2006; TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Figura 3 – Estruturas cristalinas dos argilominerais nas formas 1:1 e 2:1.



Fonte: Favero (2017).

Os minerais com estruturas 1:1 e 2:1 se diferem principalmente pelo comportamento e desempenho em contato com solventes polares, como a água. Os que possuem lâmina 2:1 quando dispersos nesses solventes formam géis pseudoplásticos com propriedades reológicas características, enquanto os com lâmina 1:1 não desenvolvem a característica de gelificação (VISERAS et al., 2007).

A propriedade de formação de géis pelos compostos com camadas 2:1 é explicada por Teixeira Neto e Teixeira Neto (2009):

A estrutura formada por esse conjunto de camadas é chamada de lamela, a qual possui carga negativa compensada por cátions presentes no espaço interlamelar. Tais cátions são passíveis de hidratação, conferindo ao argilomineral em questão a capacidade de expandir quando em contato com água

As argilas podem ser classificadas quanto ao potencial tecnológico e aplicações industriais. As argilas industriais, que são muito utilizadas nas indústrias de processos, englobam bentonita, caulinos, terra *fuller*, argila refratária e argilas plásticas do tipo *ball clay*. As argilas especiais, bastante raras, compreendem a haloisita, bentonita branca e pligorsquita (COELHO; SANTOS, 2006).

#### **2.1.4 Aplicabilidade**

As argilas são utilizadas desde a antiguidade, quando eram utilizadas apenas na produção de cerâmicas. Com o passar do tempo, passaram a ser empregadas nas mais variadas áreas do conhecimento (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

A utilização de argilas como matéria-prima em diversas áreas se deve principalmente à necessidade do uso de materiais que não sejam agressivos ao meio ambiente. Além disso, são compostos de baixo custo e abundantes no mundo inteiro (GOMES, 1988).

O Brasil é um país rico em reservas de argila. Com o intuito de agregar valor a esse recurso natural, existe a necessidade de desenvolver novas aplicações, tecnologias e produtos que utilizem argilas naturais ou modificadas quimicamente. Sendo um mineral que possui variadas propriedades, algumas ajustáveis, as argilas são adequadas para diversos fins, como a fabricação de nanocompósitos, produtos agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e catalisadores (TEIXEIRA NETO;

TEIXEIRA NETO, 2009).

Pesquisas apontam que o ramo industrial que possui mais patentes em aplicações de argilas é a área de processos químicos. Em seguida, estão as áreas biotecnológica, alimentícia, médica, farmacêutica, cerâmica, e cosmética (SILVA et al., 2013; TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Algumas aplicações das argilas são em processos de clareamento, na indústria de alimentos, como suporte para catalisadores, em aterros sanitários, em processos de remediação de solos e como adsorventes de água e óleo (CARRETERO, 2011).

As argilas, na sua forma bruta, podem ser utilizadas para a produção de itens estruturais, como tijolos, azulejos e tubulações de esgoto. Para essa aplicação, a integridade estrutural da argila é de extrema importância. Outra aplicação das argilas, após seu cozimento em alta temperatura para obter coloração branca, é em louças brancas. Artigos como porcelanas e louças sanitárias, de barro e vitrificadas se enquadram nesse grupo (CALLISTER JR., 2000).

O uso de uma argila particular para qualquer aplicação específica depende de fatores como a mineralogia, a estrutura do mineral (camada 1:1 ou 2:1) e a composição química (MATTIOLI et al., 2016).

## 2.2 COSMETOLOGIA

A cosmetologia se refere ao estudo de formulações e produtos cosméticos, que, legalmente, são definidos como:

Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado (BRASIL, 2015).

Os cosméticos atuam apenas superficialmente e podem possuir variadas funções, como hidratar, nutrir, limpar ou embelezar. Cada matéria-prima utilizada, de acordo com seus predicados, origina produtos com finalidades diferentes (GOMES; DAMAZIO, 2009).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias e matérias-primas, a área da cosmetologia está em constante crescimento. A cosmetologia abrange diversas

áreas do conhecimento, como farmácia, engenharia química, bioquímica, biomedicina, medicina e estética. A visão de diferentes áreas profissionais contribui para o avanço e inovação do segmento de cosméticos (PINTO; ALPIOVEZZA; RIGHETTI, 2012).

### **2.2.1 Formulação cosmética**

Formulações cosméticas são os produtos da cosmetologia, feitos para uso tópico com o objetivo de proporcionar melhoras na qualidade da pele e seus anexos. Uma formulação cosmética é composta, obrigatoriamente, por veículo, princípio ativo e aditivo. Os constituintes da formulação podem ser de origem mineral, vegetal ou animal, sendo naturais ou sintéticos (GOMES; DAMAZIO, 2009).

O veículo, também chamado de excipiente ou carregador, é o “conjunto de substâncias que tem como finalidade dar a forma final aos cosméticos com o objetivo de transportar, favorecer ou abrandar os efeitos dos princípios ativos” (GOMES; DAMAZIO, 2009). Os excipientes podem ser na forma de líquidos, géis, emulsões, pós ou vetoriais, e devem ser escolhidos e adequados a cada tipo de pele. Os aditivos são componentes incorporados à formulação com função conservante, aromatizante ou corante (HERNANDEZ; MERCIER-FRESNEL, 1999).

O princípio ativo (PA) é a substância que atua sobre as células, sendo o principal responsável pelo efeito final de uma formulação. Existem inúmeras substâncias que podem ser utilizadas como ativo em formulações. O PA, de acordo com seus constituintes e características, define a finalidade da formulação, que pode ser hidratante, cicatrizante, antisséptica, refrescante, calmante ou nutritiva (GOMES; DAMAZIO, 2009).

A primeira etapa da penetração do princípio ativo na pele consiste na liberação do mesmo pelo veículo. Devem ser considerados alguns parâmetros para escolha dos excipientes adequados, como a solubilidade e estabilidade do PA no excipiente. A segunda fase é a penetração cutânea em si. As substâncias ativas associadas a um veículo de aplicação cosmética não devem ser absorvidas pela corrente sanguínea, apenas penetradas na epiderme ou permeadas na derme (CHORILLI et al., 2007).

A qualidade de matérias-primas para cosméticos está sendo cada vez mais

controlada e exigida, devido à alta demanda do setor. Existe, então, a necessidade de conhecer as propriedades dos materiais a serem empregados nas formulações (GAZETA MERCANTIL, 1997).

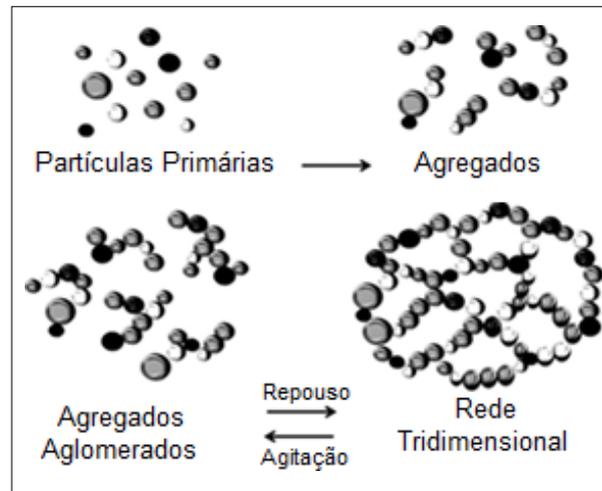
Alguns parâmetros devem ser conhecidos sobre as substâncias utilizadas em cosméticos. O conhecimento ou definição da granulometria de uma matéria-prima é muito importante para o desenvolvimento de formulações, pois as suas aplicações podem ser definidas pelo tamanho das partículas. Produtos com granulometria mais fina tendem a ser mais suaves e adesivos, enquanto os com partículas maiores são utilizados para ação esfoliante (POESIN et al., 2003).

O controle de qualidade de um produto final é imprescindível para garantir que ela esteja apta a ser utilizada *in vivo*. Os controles mais comuns nas indústrias são o microbiológico, de coloração, consistência, pH e viscosidade (PINTO; ALPIOVEZZA; RIGHETTI, 2012).

Um dos veículos disponíveis na cosmetologia é o gel, que é um sistema constituído por duas fases: a fase dispersante líquida e a fase dispersa sólida. A fase dispersante líquida, ou de líquidos gelificados, é composta por água, acetona, álcool ou propilenoglicol. A fase dispersa sólida, ou de substâncias gelificantes, é formada por matérias-primas poliméricas, derivadas da celulose ou resinadas (GOMES; DAMAZIO, 2009; HERNANDEZ; MERCIER-FRESNEL, 1999). Os géis são considerados compostos semissólidos, pois possuem características, como a existência de estruturas contínuas, e propriedades similares às dos sólidos (VISERAS et al., 2007).

Existem dois tipos de géis, os hidrofílicos e os hidrófobos. Os géis hidrófobos, ou oleogéis, são formulados com óleos ou parafina líquida. Os géis hidrofílicos, também chamados de hidrogéis, são feitos à base de água, propilenoglicol ou glicerol, e são os mais utilizados (HERNANDEZ; MERCIER-FRESNEL, 1999). Nesse tipo de gel, ocorre a formação de uma matriz tridimensional (VISERAS et al., 2007), que pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura tridimensional dos géis hidrofílicos.



Fonte: Carvalho, Lima e Soares (2015).

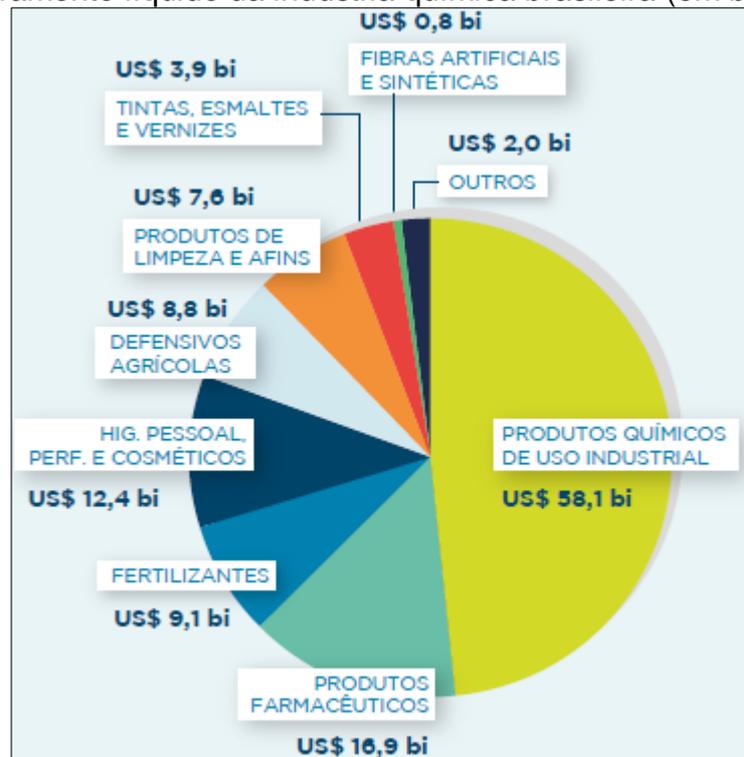
Os cosméticos em gel são adequados para peles oleosas ou com acne, e necessitam da adição de um princípio ativo específico para a função desejada (GOMES; DAMAZIO, 2009).

Segundo testes realizados em estudos anteriores, os géis com incorporação de argila são mais estáveis e com parâmetros mais adequados para uso do que as emulsões contendo argila. Os resultados de análises anteriores comprovam que os géis, ao contrário das emulsões, quando acondicionados em temperatura ambiente ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) não apresentam variações de cor, odor, aspecto, textura, espalhabilidade e pH, considerando um tempo de armazenamento de até 90 dias (FAVERO, 2017).

### 2.2.2 A indústria de cosméticos

Pesquisas realizadas pela ABIQUIM (2017) mostram que a indústria cosmética representa ainda uma fração pequena da indústria química brasileira, apesar de ocupar a quarta posição. O ramo de produtos químicos de uso industrial é o que prevalece, seguido por farmacêuticos, fertilizantes e de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. A Figura 5 mostra o faturamento, em 2017, dos principais segmentos industriais da química.

Figura 5 – Faturamento líquido da indústria química brasileira (em bilhões) em 2017.

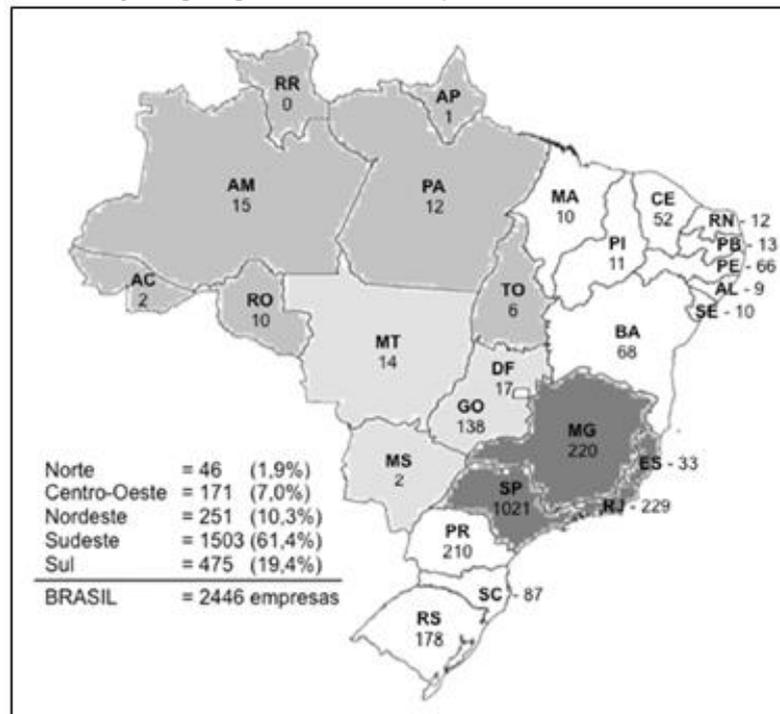


Fonte: ABIQUIM (2017).

Contudo, a indústria cosmética vem apresentando considerável crescimento nos últimos tempos. Esse avanço é ocasionado principalmente pela preocupação da população com a saúde, com o corpo e com a aparência, que leva à busca de produtos que satisfaçam as necessidades estéticas (PINTO; ALPIOVEZZA; RIGHETTI, 2012).

De acordo com a ABIHPEC (2017), existem no Brasil aproximadamente 2446 empresas do ramo de perfumaria e cosméticos. Em 2016, o faturamento dessas indústrias foi estimado em 45 bilhões de reais. A maior parte das empresas está localizada no estado de São Paulo. Na Figura 6 pode-se observar a contribuição de cada estado brasileiro nas indústrias cosméticas.

Figura 6 – Distribuição geográfica das empresas do ramo cosmético no Brasil.



Fonte: Souza (2015).

De acordo com pesquisas da ABIHPEC em 2017, o Brasil é um dos maiores consumidores mundiais de cosméticos, ocupando a terceira posição, atrás apenas da China e dos Estados Unidos. O consumo brasileiro representa cerca de 9,4% do consumo mundial.

Estudos apontam que o mercado brasileiro possui grande demanda para inovações e tecnologias no ramo dos cosméticos, com destaque para produtos para a pele. Entre as propostas mais promissoras, estão os cosméticos sustentáveis que utilizam matérias-primas naturais e os relacionados à nanotecnologia e biotecnologia (SOUZA, 2015).

A exigência da qualidade dos cosméticos mediante os consumidores, bem como o avanço nas tecnologias de produção, requerem por parte das indústrias o cumprimento de legislações e normas que visam garantir a qualidade do produto final. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável por esse controle e fiscalização (PINTO; ALPIOVEZZA; RIGHETTI, 2012).

## 2.3 APLICAÇÃO DE ARGILAS NA COSMETOLOGIA

As máscaras argilosas são consideradas as preparações cosméticas mais antigas utilizadas em tratamentos de beleza (PENA-FERREIRA et al., 2011).

A comercialização de produtos e patentes que utilizam argilas nessa área teve início por volta de 1978 e desde esse período houve um maior interesse no seu uso tecnológico. A China, Estados Unidos e Brasil são os países que detêm a tecnologia das argilas em cosmetologia. [...] As maiores tecnologias estão aplicadas na obtenção de cosméticos para o cuidado do corpo, seguida das patentes para uso em pele (SILVA et al., 2013, p. 273).

Normalmente, os argilominerais são introduzidos em formulações na sua forma *in natura*. Alguns procedimentos são realizados antes da sua utilização para garantir a pureza e a redução de microrganismos, como esterilização por calor, peneiramento, dessecação e pulverização (VISERAS et al., 2007).

Certos parâmetros e características devem ser conhecidos para a incorporação de uma argila em formulações cosméticas, como a granulometria, a composição química, a quantidade de água adsorvida e o nível de contaminação microbiana (LÓPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007).

Algumas características são necessárias para que um mineral possa ser aplicado em cosméticos. Entre elas destacam-se a baixa taxa de arrefecimento, a granulometria fina, a capacidade de troca iônica, a baixa toxicidade e a alta capacidade de absorção. Além disso, os argilominerais devem assegurar que a formulação seja de fácil manuseio e espalhabilidade, e devem gerar uma sensação agradável em contato com a pele (GOMES; SILVA, 2009). As argilas apresentam as propriedades acima destacadas, portanto são indicadas e exploradas na cosmetologia (CARRETERO, 2001).

No entanto, assim como todas as matérias-primas destinadas às aplicações cosméticas, as argilas devem obedecer a uma série de requisitos químicos (estabilidade, pureza, inércia química), físicos (textura, teor de água, tamanho de partícula) e toxicológicos (toxicidade, segurança e pureza microbiológica). Isso garante que o produto cosmético final esteja em condições ideais de utilização (LOPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007; BRASIL, 2012).

A utilização de argilas e outros minerais em cosméticos requer previamente uma série de testes diferentes, recomendados pela farmacopeia brasileira (BRASIL, 2010a). Os testes mais comuns estão relacionados à identificação da composição mineralógica da argila, a acidez ou alcalinidade, o limite microbiano, o teor de água,

a quantidade de substâncias solúveis em ácido, a presença de impurezas (sais minerais, oligoelementos e radionuclídeos incluídos) e limitações químicas (SILVA et al., 2011).

Os argilominerais possuem variadas propriedades químicas e físicas, o que permitem que sejam utilizados para diversas funções em cosméticos. Suas características singulares permitem a inclusão em diferentes veículos cosméticos, tais como maquiagens, protetores solares, xampus, cremes faciais e géis (MAESEN; KUPERMAN; UCKUNG, 2014).

As argilas são utilizadas em muitas preparações semissólidas com diferentes funções (VISERAS et al., 2007). Devido à sua capacidade de adsorção, a principal função das argilas em formulações cosméticas é como princípio ativo (CARRETERO, 2001). Outra função desempenhada pela argila na cosmetologia é como agente espessante de formulações, com o intuito de adequar suas propriedades reológicas e torná-las mais estáveis (TEIXEIRA NETO; TEIXEIRA NETO, 2009; AGUZZI et al., 2007). Devido a sua capacidade de adesão à pele, também podem ser utilizadas para proteção contra agentes externos (ambientais, físicos ou químicos) e adsorção de oleosidade cutânea (VISERAS et al., 2007).

As diversas funções apresentadas pelas argilas são possíveis devido à disposição especial das partículas minerais de argila quando dispersas em solventes polares, devido à sua alta área superficial e suas dimensões coloidais (VISERAS et al., 2007).

O principal tipo de argila utilizado em formulações cosméticas é a paligorsquita (COELHO; SANTOS, 2006). Outros tipos muito utilizados são esmectita, caulinita, bentonita, sepiolita, esteatita e esmectita (CARRETERO, 2001).

Souza e Antunes Jr (2008) explicam que a cor de uma argila depende de sua composição química e mineralógica, e isso interfere diretamente na função desempenhada por esse princípio ativo. O Quadro 1 mostra a influência da coloração e da constituição das argilas na cosmetologia.

Quadro 1 – Aplicação das argilas na área cosmética de acordo com a cor e composição.

<b>Cor</b>	<b>Composição</b>	<b>Aplicação cosmética</b>
Amarela	Silício	Hidratante e anti-idade
Bege	Silicato de alumínio hidratado, ferro, alumínio, silício e titânio	Hidratante, cicatrizante, clareadora e redutora de oleosidade
Branca	Ferro, alumínio, enxofre, Silicato de alumínio hidratado, cálcio, potássio e boro	Redutora de oleosidade, hidratante, cicatrizante, clareadora e removedora de antioxidantes
Cinza	Sílica	Anti-edematosa
Marrom	Titânio, silício, ferro e alumínio	Adstringente, remineralizante, hidratante, anti-acneica e anti-idade
Preta	Carbonato de cálcio e magnésio, zinco, alumínio, titânio, silicato de magnésio e alumínio, enxofre, ferro, silício e óxido de silício	Redutora de oleosidade, anti-idade, clareadora e cicatrizante
Rosa	Óxido de ferro, silicato de alumínio hidratado e óxido de cobre	Hidratante para peles sensíveis e delicadas
Verde	Magnésio, alumínio, cobre, silício, potássio, cobalto, zinco, manganês, selênio, fósforo, molibdênio e óxido de ferro associado ao cálcio	Redutora de oleosidade e anti-acneica
Vermelha	Cobre e óxido de ferro	Anti-idade

Fonte: adaptado de Souza; Antunes Jr. (2008).

As argilas são muito utilizadas atualmente em máscaras faciais hidratantes, de limpeza, refrescante, clareadoras e adstringentes, pela sua capacidade de absorver impurezas, renovando as células e prevenindo o envelhecimento. São muito empregadas também para o tratamento de acne, pois possuem alta capacidade de absorção de toxinas e lipídios (PENA-FERREIRA et al., 2011).

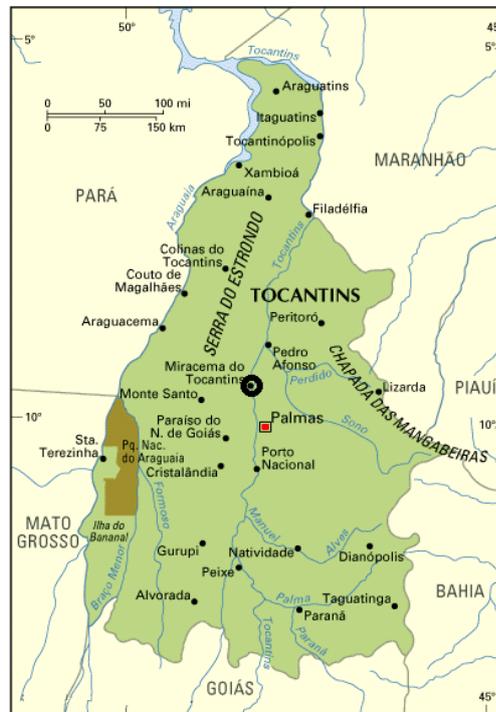
Diante de todos os benefícios desempenhados pelas argilas na cosmetologia, o desenvolvimento de novas formulações cosméticas com incorporação de argila é de extrema importância para pesquisas nessa área.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRA DE ARGILA

A amostra de argila marrom, designada como argila V, foi fornecida pelo Prof. Fernando Antonio da Silva Fernandes, da Faculdade Católica do Tocantins. A amostra foi extraída de um depósito localizado em Tocantins, Brasil., conforme mostrado no mapa ilustrado pela Figura 7.

Figura 7 – Mapa de localização da extração da argila V.



Fonte: Geo Geral (2017).

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

A argila V foi caracterizada quanto as fases cristalinas e composição química, antes de ser descontaminada.

### 3.2.1 Fases cristalinas presentes

As fases cristalinas existentes na amostra de argila foram determinadas antes da descontaminação por difração de raios X (DRX), técnica que caracteriza a estrutura atômica e molecular de um cristal. O difratômetro utilizado foi um Difractor 5000 Bruker, com condições de operação de 40 mA e 45 kV. A radiação monocromática será Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), com ângulos de 2 a 28° em intervalos de  $2\theta$ , e passo de 0,05°/s. A amostra foi analisada de três formas: natural, glicolada (tratamento com etilenoglicol para observação entre as lâminas do cristal) e calcinada (a 250 °C). Para análise dos picos, foi utilizado um passo de 0,01°, com 4 segundos cada passo nas amostras cristalinas. O processo foi efetuado pelo Laboratório de Difração de Raios X, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LDRX/UFRGS).

### 3.2.2 Composição química elementar

A argila foi caracterizada quimicamente por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) de acordo com a norma ASTM C1605-04 (ASTM, 2009), antes de passar pelo processo de descontaminação. O equipamento utilizado foi um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios X, marca Shimadzu, modelo XRF 1800. A análise foi realizada pelo Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CPGq/UFRGS).

A análise consistiu em calcinar, aproximadamente, 1 g de pó passante em peneira 325 *tyler mesh* a 950 °C durante 1 hora em mufla, marca Quimis, modelo Q318.24. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

## 3.3 DESCONTAMINAÇÃO DA AMOSTRA

Antes de ser utilizada, a amostra de argila foi submetida a um processo de descontaminação por calor seco. A amostra original foi mantida em estufa (marca Tecnal, modelo TE-394/2) por 24 horas a 120 °C, de forma a eliminar os microrganismos. O procedimento foi realizado no Laboratório de Farmacotécnica da

Universidade de Caxias do Sul (UCS).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA APÓS O PROCESSO DE DESCONTAMINAÇÃO

#### 3.4.1 Avaliação microbiológica

A determinação da quantidade microbiana existente na amostra de argila foi realizada depois da descontaminação, pelo Laboratório de Controle de Qualidade de Medicamentos e Cosméticos da Universidade de Caxias do Sul (LCMEC/UCS), baseado nos métodos descritos pela Farmacopeia Brasileira (BRASIL, 2010a). Os testes realizados, bem como as metodologias utilizadas, estão descritos no Quadro 2.

Quadro 2 – Ensaio microbiológicos realizados com a amostra.

Ensaio	Método
Contagem de Bactérias Mesófilas <sup>1</sup>	Contagem em Placas
Contagem de Bolores Leveduras <sup>1</sup>	Contagem em Placas
Coliformes Fecais <sup>1</sup>	Detecção
Coliformes Totais <sup>1</sup>	Detecção
Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> <sup>1</sup>	Detecção
Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <sup>1</sup>	Detecção
Pesquisa de <i>Staphylococcus aureus</i> <sup>1</sup>	Detecção

<sup>1</sup> Ensaio reconhecido pela Rede Metrológica – RS, de acordo com o Certificado de Reconhecimento Nº 3412. A incerteza de medição do ensaio está disponível no laboratório.

Fonte: LCMEC/UCS (2017).

#### 3.4.2 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica da amostra de argila foi realizada, após a descontaminação, pelo método do peneiramento, de modo a determinar a distribuição de tamanho das partículas. O procedimento consistiu em primeiramente desfragmentar os grumos maiores da amostra com auxílio de gral e pistilo, e posteriormente inserir o material sólido a ser analisado em um peneirador (marca Bertel) durante 25 minutos com vibração 6 (velocidade média). Foram utilizadas 6

peneiras, descritas na Tabela 2, e o fundo coletor.

Tabela 2 – Peneiras utilizadas para a análise granulométrica.

<b>Tyler mesh</b>	<b>Abertura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
24	710
32	500
35	425
42	355
60	250
80	180

Fonte: a autora (2017).

Foi verificada a massa final de argila retida em cada peneira. Ao final do processo, foi recolhida a fração retida no fundo coletor, contendo partículas menores que 180  $\mu\text{m}$ , que foi utilizada para incorporação no gel. O ensaio foi realizado no Laboratório de Farmacotécnica da UCS.

### 3.5 DESENVOLVIMENTOS DAS FORMULAÇÕES COSMÉTICAS

Foi escolhido um gel hidrofílico de Aristoflex<sup>®</sup>, um co-polímero do ácido sulfônico acrilóildimetiltaurato e vinilpirrolidona neutralizado, como veículo para as formulações, com a função hidratante. O procedimento foi realizado no Laboratório de Farmacotécnica da UCS. Foram incorporadas ao gel três diferentes concentrações de argila (1%, 3% e 5%), e foi preparado um gel padrão sem argila. Foram preparadas manualmente 100 g de cada formulação. A composição qualitativa e quantitativa do gel é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Constituição do gel.

<b>Componente</b>	<b>Função</b>	<b>Concentração (% m/m)</b>
Aristoflex <sup>®</sup>	Gelificante	0,5
Óleo de amêndoas	Emoliente	1,5
Butilhidroxitolueno	Antioxidante	0,05
Propilparabeno	Conservante	0,1
Metilparabeno	Conservante	0,1
Argila V	Princípio ativo	0, 1, 3 e 5
Água	Veículo	Qsp 100 g

Qsp 100 g: quantidade suficiente para preparar 100 g.

Fonte: a autora (2017).

A balança semi-analítica da marca Marte, modelo A52000C foi utilizada. O gel foi preparado iniciando-se com a mistura do Aristoflex<sup>®</sup> em quase toda a quantidade de água, deixando em repouso por 2 dias. Após esse tempo, o restante da água foi aquecida e utilizada para dissolver o metilparabeno, em agitador magnético. Em outro recipiente, foi misturado o óleo, e em seguida o butilhidroxitolueno (BHT) e o propilparabeno, em agitador magnético com aquecimento a 40°C. As duas soluções preparadas separadamente foram incorporadas no gel quando esfriadas e completamente dissolvidas, e a mistura final foi deixada em repouso por 24 horas para dispersão do gel.

A argila, de faixa granulométrica  $\leq 180 \mu\text{m}$ , foi misturada com uma pequena quantidade de glicerina, apenas com a função de agente dispersor, e em seguida o gel previamente preparado foi adicionado lentamente na argila, de modo a formar uma mistura homogênea.

A formulação preparada foi dividida em 3 alíquotas de 20 g cada e acondicionadas à temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ ) em potes de polietileno branco leitoso de parede dupla com tampa de rosca.

### 3.6 CONTROLE DE QUALIDADE DAS FORMULAÇÕES CONTENDO ARGILA

As análises das formulações foram realizadas no Laboratório de Farmacotécnica da UCS, exceto a centrifugação, que foi realizada no Laboratório de Bioquímica da UCS. Todos os ensaios foram feitos em triplicata, e os resultados corresponderam à média das três verificações, excetuando-se as análises organoléptica e centrifugação por serem visuais.

#### 3.6.1 Análise organoléptica

A análise sensorial foi realizada com a verificação visual de cor, odor, aspecto e textura do gel (BRASIL, 2010a). Essas características permitem analisar possíveis alterações na formulação.

### 3.6.2 Determinação do pH

A leitura do pH das amostras foi feita com auxílio de um pHmetro (Micronal, B474).

A Farmacopeia Brasileira (2010a) define a concentração que deve ser feito o teste. As amostras foram diluídas em água destilada na concentração de 10 % (m/v), a 25 °C. Foi optado por utilizar 30 g da solução, sendo 3 g de amostra e 27 g de água, misturadas com auxílio de um agitador magnético.

### 3.6.3 Avaliação da viscosidade

A viscosidade, propriedade que define a reologia do sistema, foi determinada por meio de medições em um viscosímetro digital (Marte, MVD-20), utilizando o *spindle* 4. As velocidades de rotação do *spindle* foram 3, 6 e 9 rpm, de forma crescente e decrescente, determinadas de acordo com estudos anteriores realizados por Favero (2017). A temperatura de trabalho foi de 20 °C ± 2.

### 3.6.4 Determinação da espalhabilidade

O teste de espalhabilidade foi realizado com metodologia descrita por Knorst (1991), em um equipamento que determina o teor de expansão da amostra. O aparelho consiste em uma placa quadrada de vidro, com 20 cm de lado, posicionada sobre uma luz e um papel milimetrado. Sobre ela, há uma placa circular de vidro, com 20 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura, com um orifício de 1,2 cm de diâmetro no centro.

A análise foi realizada inicialmente com a introdução da amostra no orifício da placa, sendo nivelada na sua superfície, e posterior retirada da placa. Sobre a amostra, foi colocada uma placa de vidro de massa conhecida, e após um minuto foi verificado o diâmetro que a amostra adquiriu. Outras placas foram acrescentadas sobre a placa inicial, com intervalos de 1 minuto, até que não fossem observadas variações no diâmetro, o que significa que cessou o espalhamento. A

espalhabilidade foi calculada segundo a Equação 1.

$$Ei = d^2 \cdot \frac{\pi}{4} \quad (1)$$

Sendo:

Ei = espalhabilidade da amostra para um determinado peso i (mm<sup>2</sup>);

d = diâmetro médio (mm).

### 3.6.5 Teste de centrifugação

A centrifugação foi realizada para verificar eventuais instabilidades das formulações e possível depósito de argila no fundo, pela simulação do aumento da força da gravidade. O procedimento consistiu em inserir 1 g de amostra em um tubo de ensaio cônico graduado, e introduzir o tubo na centrífuga (ALC, PK131) ao ciclo de 3000 rpm por 30 minutos à temperatura ambiente (20 °C ± 2).

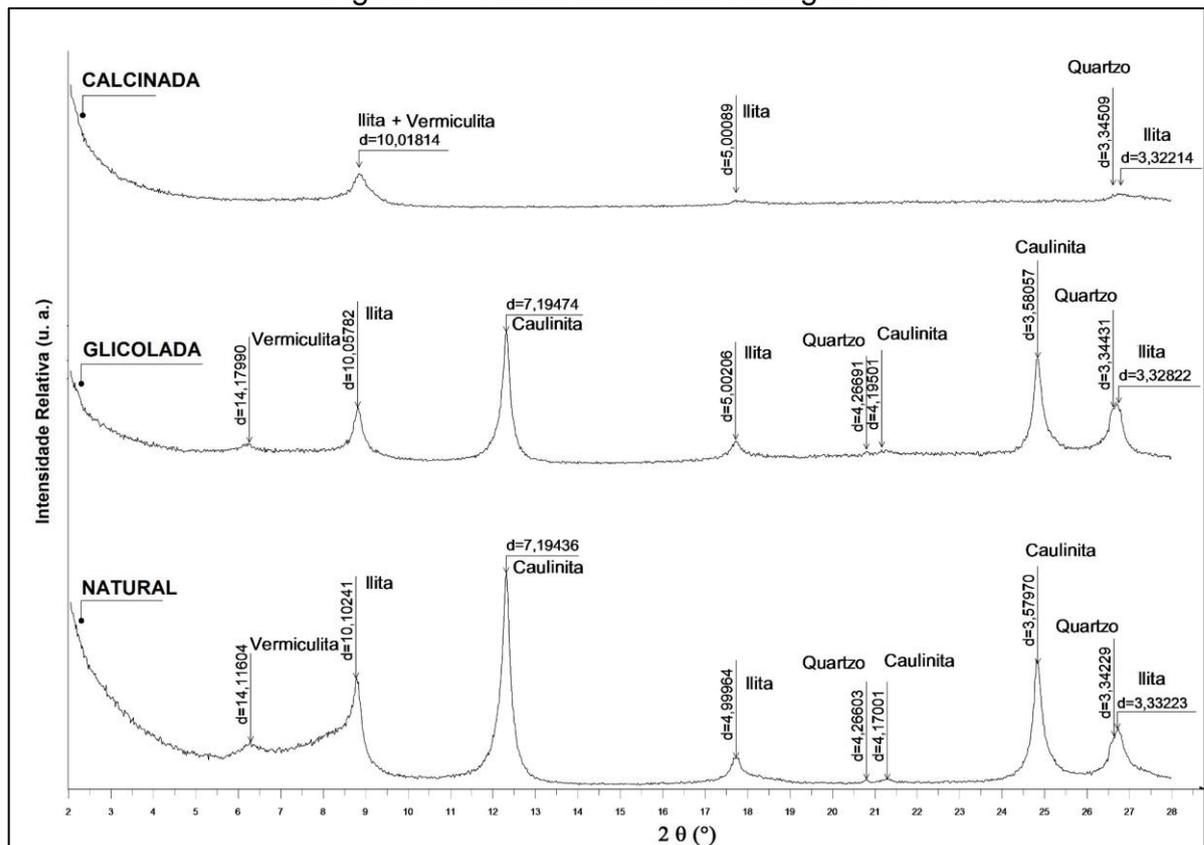
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

#### 4.1.1 Fases cristalinas presentes

Na Figura 8 encontram-se os resultados obtidos por DRX, determinando as fases cristalinas presentes na amostra de argila. O difratograma da argila V nas três formas analisadas (natural, glicolada e calcinada) apresentou picos referentes à caulinita  $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , illita  $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]]$ , vermiculita  $[(\text{MgFe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), indicando que a argila V é uma mistura desses argilominerais.

Figura 8 – Fases cristalinas da argila V.



Fonte: LDRX/UFRGS (2018).

A determinação das fases cristalinas dos argilominerais presentes em uma amostra é muito importante antes da sua aplicação como matéria-prima constituinte de um produto final. De acordo com Khiari et al. (2014), argilas com a caulinita e a

ilita já foram utilizadas na composição de cosméticos. Peterle e colaboradores (2014) realizaram um estudo de caracterização por DRX de 4 amostras de argilas brasileiras antes de utilizá-las em formulações, e todas elas apresentaram picos desses dois minerais. Argilominerais contendo traços de quartzo também já foram aplicadas anteriormente nessa área (SILVA et al., 2011). Silva et al. (2012) constataram que argilas contendo vermiculita não foram ainda muito empregadas em produtos cosméticos, porém são opções que possuem potencial de aplicação devido a suas propriedades tecnológicas como a alta capacidade de adsorção.

#### 4.1.2 Composição química elementar

Na Tabela 4 estão representados os componentes da amostra de argila V, bem como suas porcentagens em relação à massa total, obtidos por FRX. Os resultados encontrados mostram que a argila V é composta principalmente por silício ( $\text{SiO}_2$ ), correspondendo a mais da metade da composição, relacionado a fase cristalina do quartzo, da caulinita, vermiculita e ilita. Em segundo lugar está o alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com cerca de 23% na composição. Os outros compostos presentes na amostra se encontram em proporções menores. A composição encontrada é confirmada pela presença das fases quartzo, caulinita, ilita e vermiculita de acordo com os resultados de DRX.

Tabela 4 – Composição da argila V.

<b>Analito</b>	<b>Quantidade (% m/m)</b>
$\text{SiO}_2$	55,80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,90
$\text{K}_2\text{O}$	3,61
$\text{TiO}_2$	1,15
$\text{MgO}$	2,20
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,08
$\text{MnO}$	0,02
LOI	7,52

LOI: presença de compostos voláteis.  
Fonte: CPGq/UFRGS (2018).

De acordo com Souza e Antunes Jr. (2008), uma argila marrom é composta

por titânio, silício, ferro e alumínio. Essa composição foi encontrada através do teste de DRX, confirmando a informação existente na literatura.

A composição química de um mineral influencia diretamente na função desempenhada quando o mesmo é aplicado em formulações cosméticas. De acordo com Carretero e Pozzo (2010), uma argila que contém silício possui como principais funções cosméticas a hidratação, a reconstituição de tecidos e a redução de inflamações. Já o alumínio possui função hidratante, antisséptica, adstringente e cicatrizante.

Estudos realizados por Peterle e colaboradores (2014) mostram que o silício e o alumínio são elementos comumente encontrados em diferentes amostras de argila. E na maioria dos casos, eles são os elementos majoritários na composição das amostras, sendo os responsáveis por definir as funções desempenhadas pelo mineral quando incorporado em cosméticos.

#### 4.1.3 Avaliação microbiológica

Na Tabela 5, encontram-se os resultados da análise microbiológica obtidos após o processo de descontaminação da amostra por calor seco. A amostra, em todos os itens analisados, está em conformidade com os parâmetros microbiológicos para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes estabelecidos pela legislação.

Tabela 5 – Avaliação microbiológica da amostra de argila.

<b>Ensaio</b>	<b>Resultado</b>	<b>Especificação*</b>
Contagem de Bactérias Mesófilas	$1,3 \times 10^2$ UFC/g (est)	No máximo $5,0 \times 10^3$ UFC/g
Contagem de Bolores Leveduras	$< 1,0 \times 10^1$ UFC/g (est)	No máximo $5,0 \times 10^3$ UFC/g
Coliformes Fecais	Ausência em 1 g	Ausência em 1 g
Coliformes Totais	Ausência em 1 g	Ausência em 1 g
Pesquisa de <i>Escherichia coli</i>	Ausência em 1 g	Ausência em 1 g
Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Ausência em 1 g	Ausência em 1 g
Pesquisa de <i>Staphylococcus aureus</i>	Ausência em 1 g	Ausência em 1 g

\* Especificação conforme: Resolução nº 481, de 23 de setembro de 1999.

est.: estimado

Fonte: LCMEC/UCS (2017).

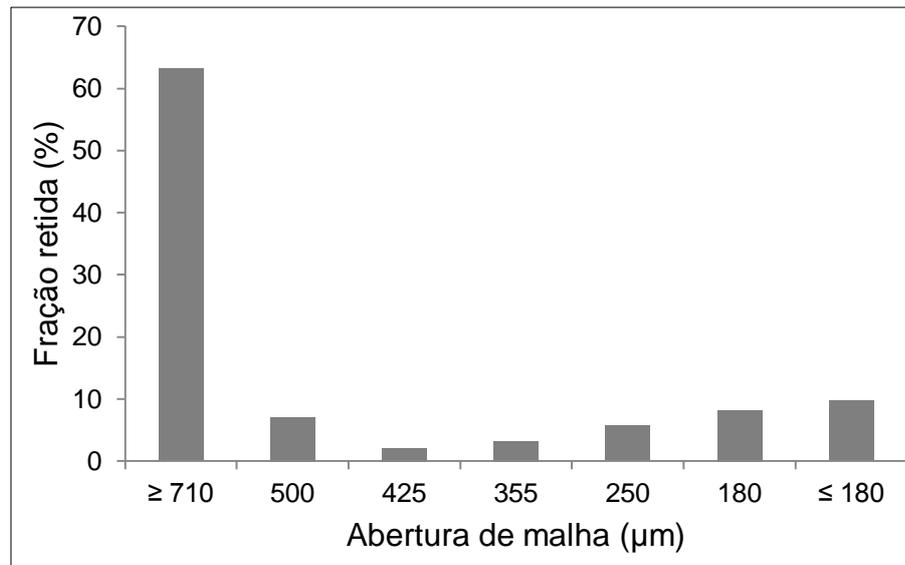
Diante dos resultados, constatou-se que o procedimento empregado para a descontaminação da amostra foi eficiente. O método do calor seco permite a esterilização da amostra, pelo fato de oxidar as células bacterianas pela penetração do calor, causando a morte celular (ANSEL; POPOVICH; ALLEN, 2000). Estudos realizados por Hong e Kang (2016) apontam que a metodologia por calor seco (método físico) é mais indicada do que a descontaminação com etanol (método químico), principalmente por não utilizar solventes, evitando a geração de efluentes e resíduos.

Silva (2011) realizou uma pesquisa com algumas amostras de argila, fazendo avaliações microbiológicas logo após a coleta. Os resultados, que indicaram a presença de microrganismos, comprovaram que há a necessidade de descontaminá-las antes da aplicação. Após a esterilização, novas avaliações microbiológicas foram realizadas e os resultados negativos comprovaram que a descontaminação é de extrema importância para eliminar ou reduzir os microrganismos presentes em uma amostra.

#### **4.1.4 Distribuição granulométrica**

A Figura 9 mostra a distribuição granulométrica das partículas de argila. A maior fração retida nas peneiras foi de partículas maiores que 710  $\mu\text{m}$ . A segunda maior foi de partículas com tamanho inferior a 180  $\mu\text{m}$ , que foi a fração recolhida para utilização nas formulações.

Figura 9 – Distribuição granulométrica da argila.



Fonte: a autora (2017).

A granulometria de um material é uma propriedade muito importante que deve ser conhecida para a aplicação em cosméticos, uma vez que de acordo com o tamanho das partículas a finalidade do produto é diferente. Matérias-primas de elevada granulometria são normalmente exploradas pela sua ação esfoliante, enquanto as que possuem granulometria fina são empregados para hidratação cutânea por terem alta aderência à pele (POESIN et al., 2003).

Favero (2017) realizou a distribuição granulométrica de 4 amostras de argila semelhantes à argila V, com traços de caulinita e illita e grandes quantidades de silício e alumínio em sua composição. Os resultados foram semelhantes aos obtidos neste trabalho, com a maior fração de partículas  $\geq 710 \mu\text{m}$ , seguida por  $\leq 180 \mu\text{m}$ ,  $180 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m}$ ,  $355 \mu\text{m}$  e  $425 \mu\text{m}$ .

## 4.2 CONTROLE DE QUALIDADE DAS FORMULAÇÕES CONTENDO ARGILA

### 4.2.1 Análise organoléptica

A primeira avaliação de um produto cosmético é a análise de suas características organolépticas. É uma determinação importante, pois com essas observações é possível detectar instabilidades nas formulações por meio de alterações físicas (BRASIL, 2004).

Após o preparo, as formulações em gel apresentaram as propriedades descritas no Quadro 3. Em todos os quesitos avaliados, os géis tiveram características compatíveis com sistemas dispersos do tipo gel.

Quadro 3 – Características organolépticas dos géis.

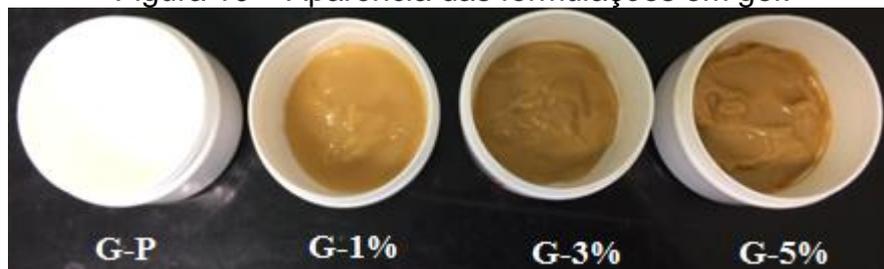
<b>Amostra</b>	<b>Cor</b>	<b>Odor</b>	<b>Aspecto</b>	<b>Textura</b>
G-P	Incolor	Característico de gel	Homogêneo	Suave e refrescante
G-1%	Marrom claro	Característico de gel	Homogêneo	Suave e refrescante
G-3%	Marrom médio	Característico de gel	Homogêneo	Suave e refrescante
G-5%	Marrom escuro	Característico de gel	Homogêneo	Suave e refrescante

(G-P: gel padrão; G-1%: gel com 1% de argila; G-3%: gel com 3% de argila; e G-5%: gel com 5% de argila).

Fonte: a autora (2017).

A Figura 10 ilustra a aparência dos géis logo após a preparação, sendo possível visualizar a cor e o aspecto dos mesmos. As intensidades de colorações apresentadas pelas amostras corresponderam à quantidade de argila adicionada. Quanto maior a concentração de argila, mais escura apresentou-se a formulação.

Figura 10 – Aparência das formulações em gel.



(G-P: gel padrão; G-1%: gel com 1% de argila; G-3%: gel com 3% de argila; e G-5%: gel com 5% de argila).

Fonte: a autora (2017).

#### 4.2.2 Determinação do pH

A pele da região facial apresenta valores de pH fisiológico que variam entre 5,5 e 6,5, definido por fatores internos e externos (MODABBERI et al., 2015). Por isso, a Farmacopeia Brasileira (BRASIL, 2010a) estabelece esses valores como a faixa aceitável para formulações cosméticas de aplicação cutânea facial.

As médias dos resultados obtidos para a determinação do pH das formulações, realizada em triplicata, estão na Tabela 6. Foi observado que todos os géis apresentaram valores de pH dentro da faixa adequada à aplicação, e que a presença de argila ocasionou um pequeno aumento do pH nas formulações quando comparado com o gel padrão (G-P).

Tabela 6 – Valores de pH das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>pH Médio</b>
G-P	5,74 ± 0,097
G-1%	5,99 ± 0,108
G-3%	6,00 ± 0,051
G-5%	5,92 ± 0,044

Fonte: a autora (2017).

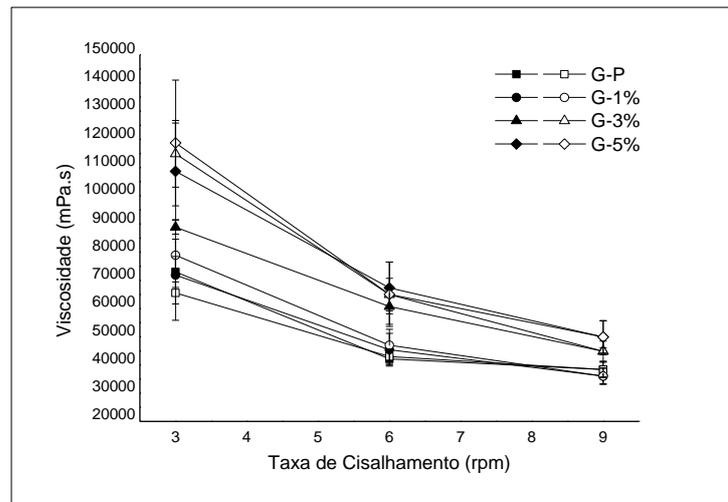
O conhecimento do pH de uma formulação é de extrema importância, pois valores inadequados podem indicar alterações química dos elementos constituintes. Modificações no produto ocorrem principalmente devido à oxidação de algum dos componentes presente na formulação (WEISS-ANGELI et al., 2008).

Um estudo realizado por Ávila et al. (2017) comparou os valores de pH para géis de Aristoflex<sup>®</sup> e de Carbopol<sup>®</sup> puros, sem adição de ativos. O gel de Carbopol<sup>®</sup> apresentou pH 4,2, fora da faixa aceitável, enquanto o de Aristoflex<sup>®</sup> teve um pH de 5,7, um valor próximo aos valores obtidos neste trabalho e de acordo com o pH da pele da região facial (MODABBERI et al., 2015).

#### **4.2.3 Avaliação da viscosidade**

A Figura 11 mostra a viscosidade dinâmica dos géis. Pela análise do gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, verificou-se que todas as formulações apresentaram comportamento pseudoplástico, que é evidenciado pela redução dos valores de viscosidade com o aumento do cisalhamento. Os géis preparados podem ser classificados como fluidos não newtonianos, pois possuem variação de viscosidade de acordo com a taxa de cisalhamento, porém sem relação linear (VISERAS et al., 2006).

Figura 11 – Viscosidade dos géis.



(G-P: gel padrão; G-1%: gel com argila 1%; G-3%: gel com argila 3%; G-5%: gel com argila 5%. Símbolo preenchido: ida; Símbolo vazado: volta)  
 Fonte: a autora (2018).

A viscosidade é uma propriedade importante, pois, segundo a legislação, “a avaliação desse parâmetro ajuda a determinar se um produto apresenta a consistência ou fluidez apropriada e pode indicar se a estabilidade é adequada, ou seja, fornece indicação do comportamento do produto ao longo do tempo” (BRASIL, 2004).

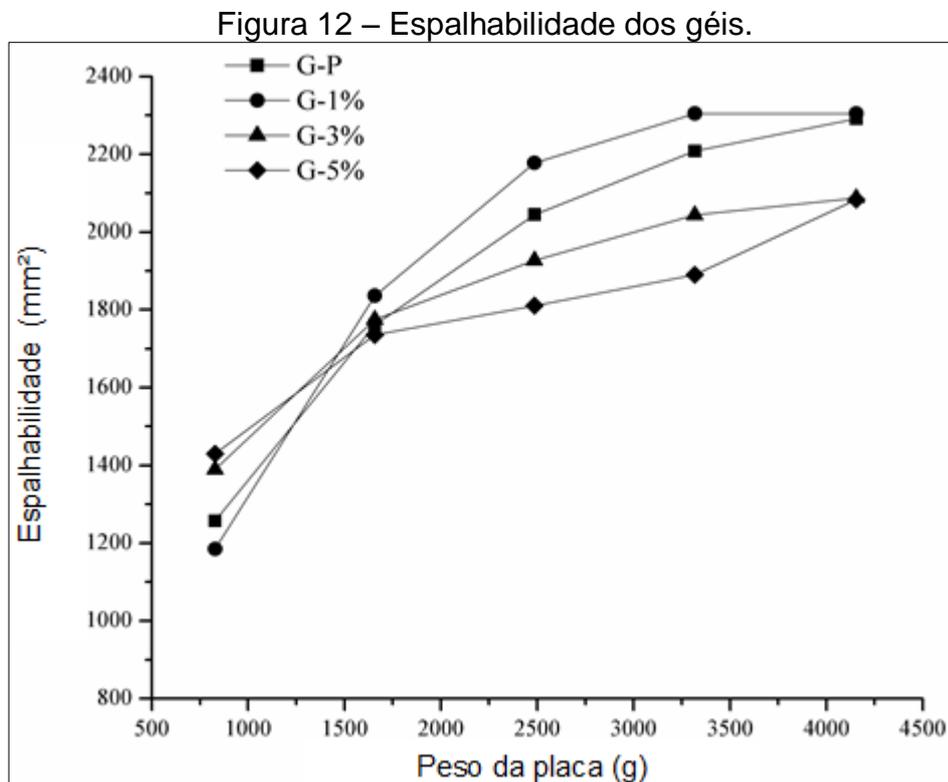
As características pseudoplástica e de fluido não-newtoniano são ideais em formulações cosméticas, pois impossibilita que a fase dispersa se movimente (FRANGE; GARCIA, 2009). Favero (2017) realizou a avaliação do comportamento reológico de 5 formulações em gel contendo argila utilizando o Aristoflex<sup>®</sup>, e os resultados de todos os testes indicaram a existência de comportamento não-newtoniano e pseudoplástico. Esse comportamento se manteve por até 90 dias após o preparo do gel, considerando o armazenamento a temperatura ambiente, em geladeira e em estufa.

A viscosidade aumentou à medida que a concentração de argila nas formulações aumentou (1%, 3% e 5%). De acordo com Viseras e colaboradores (2007), argilas que apresentam caulinita geram um aumento de viscosidade em dispersões aquosas. Isso ocorre devido ao fluxo dilatante causado por interações entre as partículas dispersas, durante o cisalhamento. Meira (2001) diz que o aumento da viscosidade pode ser explicado pela “desagregação progressiva dos agregados de partículas de argila e à clivagem dos cristais individuais dos minerais

argilosos por ação da água, aumentando os contatos entre as partículas e, conseqüentemente, a viscosidade”.

#### 4.2.4 Determinação da espalhabilidade

A Figura 12 mostra o comportamento dos géis em relação à espalhabilidade. Quanto maior o diâmetro atingido pela amostra na aplicação da técnica, maior é a espalhabilidade. Todos os géis apresentaram espalhabilidade máxima maior que 2000 mm<sup>2</sup>.



(G-P: gel padrão; G-1%: gel com argila 1%; G-3%: gel com argila 3%; G-5%: gel com argila 5%).

Fonte: a autora (2018).

De acordo com Melo et al. (2013), a espalhabilidade e a viscosidade de um gel estão relacionadas. Uma viscosidade reduzida acarreta em uma melhor distribuição da formulação cosmética na área de contato, aumentando a espalhabilidade.

A espalhabilidade de um produto cosmético avalia o seu teor de expansão em uma superfície de contato. Uma boa espalhabilidade é essencial para uma

formulação por facilitar a aplicação e garantir sua distribuição uniforme, o que influencia na penetração do princípio ativo, devido a maior área de contato, e na eficácia do produto. Além disso, o resultado é importante para a aceitação no mercado, pois o consumidor busca cosméticos que apresentem alta disseminação na pele (ESTANQUEIRO; AMARAL; SOUSA LOBO; 2016).

#### **4.2.5 Teste de centrifugação**

A legislação brasileira (BRASIL, 2004) explica que “o teste de centrifugação produz estresse na amostra simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades”.

Os géis desenvolvidos, quando submetidos à centrifugação, comprovaram a estabilidade da formulação. Nenhuma formulação apresentou sedimentos formados pela argila, e os sistemas dispersos não sofreram separação de fases. Com o resultado observado, confirmou-se a inexistência de instabilidades físicas destes sistemas.

Resultados opostos foram encontrados por Silva (2011), que realizou testes de centrifugação com 3 amostras de máscaras faciais contendo argila, utilizando uma emulsão como veículo, e todas apresentaram separação de fases, mostrando-se visualmente instáveis. Portanto, a formulação em gel desenvolvida neste estudo com a argila V é mais estável e com maiores interações entre os componentes do que a emulsão proposta por Silva.

## 5 CONCLUSÕES

Os métodos de caracterização da amostra de argila foram adequados e a partir deles puderam-se definir as propriedades e funções da argila. A DRX indicou a presença dos argilominerais: caulinita, ilita, quartzo e vermiculita. Em relação à composição química, a argila possui grandes concentrações de silício e alumínio, o que possibilita sua utilização como hidratante, redutora de inflamações, antisséptica, adstringente e cicatrizante.

O método de descontaminação por calor seco empregado para reduzir a carga microbiana da argila foi eficaz, pois a avaliação microbiológica indicou resultados inferiores aos especificados pela legislação.

As características organolépticas dos géis contendo argila foram compatíveis com sistemas desse tipo, os valores de pH ficaram dentro da faixa aceitável, a formulação apresentou elevada espalhabilidade e se mostrou estável. A maior variação foi observada na viscosidade, que cresceu com o aumento da concentração de argila devido à interação entre as partículas da dispersão. Portanto, foi comprovado que a concentração de argila, apesar de alterar alguns dos parâmetros avaliados, não influencia na formulação cosmética desenvolvida.

A argila tem potencial para ser usada em formulações, porém estudos a respeito da irritabilidade dérmica *in vitro* e *in vivo* são necessários para futura utilização da argila V em cosméticos.

## REFERÊNCIAS

- ABIHPEC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (Brasil). **Panorama do setor**. 2017. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/>>. Acesso em: 12 ago. 2017.
- ABIQUIM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (Brasil). **A indústria química brasileira**. 2017. Disponível em: <<http://abiquim.org.br/>>. Acesso em: 23 mai. 2018.
- AGUZZI, C. et al. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 36, p. 22–36, jun. 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C1605-04: **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Ceramic Whiteware Materials Using Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2004 (reaprovada em 2009), 5 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D7348-08: **Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique**. 2008, 9 p.
- ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G.; ALLEN JR., L. V. **Farmacotécnica: formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos**. 6. ed. São Paulo: Premier, 2000, 568 p.
- ÁVILA, D. M. S. et al. Influence of bioadhesive polymers on the protective effect of fluoride against erosion. **Journal of Dentistry**, [S.l.], v. 56, p. 45-52, jan. 2017.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. 1. ed. Brasília: ANVISA, 2004. 52 p.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para avaliação de segurança de produtos cosméticos**. 2. ed. Brasília: ANVISA, 2012. 74 p.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 7, de 10 de fevereiro de 2015. **Requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**.
- BRASIL. Farmacopeia Brasileira. **Parte I: Métodos Gerais**. 5. ed. Brasília: ANVISA, 2010a, 546 p.
- CALLISTER JR., W. D.. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000. 589 p.
- CARRETERO, M. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 21, p.155-163, jul. 2001.
- CARRETERO, M. I.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industry: Part II - Active Ingredients. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.

47, p. 171–181, fev. 2010.

CARVALHO, N. B.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. F. Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 399-409, mar. 2015.

CHORILLI, M. et al. Influência da viscosidade do veículo na liberação *in vitro* da cafeína. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 52-60, jun. 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 146-152, 27 jan. 2006.

ESTANQUEIRO, M.; AMARAL, M. H.; SOUSA LOBO, J. M. Comparison between sensory and instrumental characterization of topical formulations: impact of thickening agents. **International Journal of Cosmetic Science**, [S.l.], v. 38, p.389-398, ago. 2016.

FAVERO, J. S. **Caracterização, tratamento e viabilidade de aplicação de argilas provenientes de resíduos de extração de areia na área cosmética**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

FRANGE, R. C. C; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, [S.l.], v. 30, n. 3, p. 263-271, fev. 2009.

GAZETA MERCANTIL. **Análise setorial: Perfumaria e cosméticos / franquias**. São Paulo: Gazeta Mercantil, 1997. 242 p.

GEO GERAL – BANCO DE DADOS GEOGRÁFICO (Brasil). **Tocantins**. 2017. Disponível em: <<http://geogeral.com/>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

GOMES C. F. **Argilas: Aplicações na indústria**. Aveiro: Dinternal, 2002. 337 p.

GOMES C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.

GOMES C. F.; SILVA J. P. Fatores naturais potenciadores do turismo de saúde na Ilha do Porto Santo, região autônoma da Madeira. In: FÓRUM IBÉRICO DE ÁGUAS ENGARRAFADAS E TERMALISMO, 3., 2009, Açores. **Anais...** Açores: Furnas; 2009.

GOMES, R. K.; DAMAZIO, M. G. **Cosmetologia: Descomplicando os princípios ativos**. 3. ed. São Paulo: Livraria Médica Paulista, 2009. 402 p.

HERNANDEZ, M.; MERCIER-FRESNEL, M. M. **Manual de cosmetologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Revinter, 1999. 353 p.

HONG, E.; KANG, D. Effect of sequential dry heat and hydrogen peroxide treatment on inactivation of *Salmonella typhimurium* on alfalfa seeds and seeds germination.

**Food Microbiology**, [S.l.], v. 53, p. 9-14, fev. 2016.

KHIARI, I. et al. Study of traditional Tunisian medina clays used in therapeutic and cosmetic mud-packs. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.101, p. 141–148, nov. 2014.

KNORST, M. T. **Desenvolvimento tecnológico de forma farmacêutica plástica contendo extrato concentrado de *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. *Compositae* (marcela)**. 1991. 228 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

LOPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CERESO, P.. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 36, n. 1-3, p.51-63, abr. 2007.

MAESEN T.; KUPERMAN A. E.; UCKUNG I. J. **Cosmetic and personal care products containing synthetic magnesium alumino-silicate clays**. US nº 8652447, 18 dez. 2008, 18 fev. 2014.

MATTIOLI, M. et al. Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 119, p. 449-454, jan. 2016.

MEIRA, J. M. L. **Argilas: O que são, suas propriedades e classificações**. Lisboa: Visa Consultores, 2001.

MELO, E. K. S. et al. Análise e estudo viscosimétrico de diferentes géis de cetoprofeno 2,5%. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, [S.l.], v. 34, n. 1, p.95-99, jan. 2013.

MODABBERI, S. et al. Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 116–117, p. 193–201, mar. 2015.

PENA-FERREIRA, M. R. et al. Desarrollo de formulaciones que contienen arcilla esmectítica y arena carbonatada biogénica de la isla de Porto Santo para la preparación de máscaras faciales de limpieza y blanqueamiento. **Anales de Hidrología Médica**, [S.l.], v. 4, p. 57-66, fev. 2011.

PETERLE, J. P. et al. Caracterização físico-química de argilas para aplicabilidade em formulações cosméticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 58., 2014, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: Metallum, 2014. p. 3836 - 3847. 1 CD-ROM.

PINTO, M. S.; ALPIOVEZZA, A. R.; RIGHETTI, C. **Garantia da qualidade na indústria cosmética**. São Paulo: Cengage Learning, 2012. 186 p.

POENSIN D. et al. Effects of mud pack treatment on skin microcirculation. **Joint Bone Spine**, [S.l.], v. 70, p. 367-370, set. 2003.

ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; GUIMARÃES, E. M. Argilas e suas aplicações em utensílios e materiais cerâmicos. **Revista Virtual de Química**, Brasília, v. 6, n. 24, p. 1105-1120, jul. 2014.

SAMPAIO, E. M. **Mineralogia do Solo**. 2006. 21 p. Universidade de Évora, Portugal. Notas de aula.

SANTOS, P. S.. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1992. 1089 p. 3 v.

SILVA, M. L. G. **Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

SILVA, P. S. C. et al. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 52, n. 1-2, p. 145-149, abr. 2011.

SILVA, R. A. O. et al. Argilas na cosmetologia: prospecção tecnológica baseada em patentes e artigos. **Revista Gestão Inovação e Tecnologia**, [S.l.], v. 2, n. 2, p.174-186, jun. 2012.

SILVA, R. A. O. et al. Potencial tecnológico das argilas na cosmetologia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA, 3., 2013, Salvador. **Cadernos...** Salvador: UFBA, 2013. v. 6, p. 267 - 274.

SOUZA, I. D. S. **Prospecção no setor cosmético de cuidados com a pele: inovação e visão nas micro, pequenas e médias empresas**. 2015. 489 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2015.

SOUZA, V. M.; ANTUNES JR., D.. **Ativos dermatológicos: Guia de ativos dermatológicos utilizados na farmácia de manipulação para médicos e farmacêuticos**. 5. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2008. 5 v.

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**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, abr. 2009.

VISERAS, C. et al. Characterisation of northern Patagonian bentonite for pharmaceutical uses. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 31, p. 272–28, mar. 2006.

VISERAS, C. et al. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 36, p. 37-50, abr 2007.

WEISS-ANGELI, V. et al. Nanocapsules of octyl methoxycinnamate containing quercetin delayed the photodegradation of both components under ultraviolet a radiation. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 80-89, mar. 2008.

**APÊNDICES****APÊNDICE A**

Massas exatas utilizadas para cada componente dos géis.

<b>Componente</b>	<b>G-P</b>	<b>G-1%</b>	<b>G-3%</b>	<b>G-5%</b>
Água (g)	98	96,95	95,10	93,03
Aristoflex® (g)	0,50	0,52	0,50	0,50
Metilparabeno (g)	0,10	0,10	0,11	0,11
Óleo de amêndoas (g)	1,50	1,51	1,54	1,54
Butilhidroxitolueno (g)	0,050	0,050	0,053	0,053
Propilparabeno (g)	0,10	0,11	0,11	0,10
Argila V (g)	0,00	1,00	3,00	5,00

## APÊNDICE B

Frações em massa e em percentual retidas em cada peneira da análise granulométrica.

<b>Malha (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Fração retida (g)</b>	<b>Fração retida (%)</b>
$\geq 710$	205,77	63,22
500	23,05	7,08
425	7,07	2,17
355	10,70	3,29
250	18,61	5,72
180	26,81	8,24
$\leq 180$	31,58	9,70

## APÊNDICE C

Valores do pH das amostras de gel em triplicata.

<b>Amostra</b>	<b>pH 1</b>	<b>pH 2</b>	<b>pH 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
G-P	5,63	5,82	5,76	5,74	0,097
G-1%	5,90	6,11	5,96	5,99	0,108
G-3%	5,96	5,99	6,06	6,00	0,051
G-5%	5,94	5,87	5,95	5,92	0,044

## APÊNDICE D

Valores da viscosidade das amostras de gel em triplicata.

<b>Amostra</b>	<b>Rotação</b>	<b>Viscosidade 1 (mPa.s)</b>	<b>Viscosidade 2 (mPa.s)</b>	<b>Viscosidade 3 (mPa.s)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
G-P	3 rpm	66771	77231	74973	72992	5504
	6 rpm	44204	42434	39882	42173	21723
	9 rpm	38904	40704	35576	38395	2602
	9 rpm	39376	39844	34594	37938	2905
	6 rpm	40091	45432	43463	42995	2701
	3 rpm	63648	70057	62996	65567	3902
G-1%	3 rpm	90362	62056	63184	71867	16027
	6 rpm	52022	41218	42986	454089	5795
	9 rpm	39151	33243	35840	36078	2961
	9 rpm	34422	32554	37888	349545	27067
	6 rpm	52863	41619	46592	470245	5634
	3 rpm	81808	72402	82586	78932	5669
G-3%	3 rpm	89973	90563	86048	88861	2454
	6 rpm	54575	67191	60482	60749	6312
	9 rpm	40885	47913	45837	44878	36101
	9 rpm	41400	43837	43068	42768	12456
	6 rpm	58425	67304	69204	649778	5754
	3 rpm	109149	128463	107030	1148801	11810
G-5%	3 rpm	127974	102753	95278	108668	17132
	6 rpm	76071	68138	57791	67333	9167
	9 rpm	51395	54773	43645	499378	5705
	9 rpm	50275	51801	41036	47704	5825
	6 rpm	78234	58180	58757	65057	11415
	3 rpm	121452	139550	95215	118739	22292

## APÊNDICE E

Valores da espalhabilidade das amostras de gel em triplicata.

Amostra	Peso da Placa (g)	D. 1 (mm)	D. 2 (mm)	D. 3 (mm)	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Média	D.P.
G-P	828,31	39,5	38,5	42,0	1225	1164	1385	1258	114
	1656,81	45,0	48,5	48,5	1590	1847	1847	1761	148
	2485,81	48,0	53,0	52,0	1809	2205	2123	2045	209
	3317,81	50,0	55,0	54,0	1963	2375	2289	2209	218
	4154,81	51,5	55,0	55,5	2082	2375	2418	2292	183
	4992,81	51,5	-	55,5	2082	-	2418	1500	1310
G-1%	828,31	37,5	38,5	40,5	1104	1164	1288	1185	94
	1656,81	47,5	47,0	50,5	1771	1734	2002	1836	145
	2485,81	52,5	51,5	54,0	2164	2082	2289	2178	104
	3317,81	55,0	52,5	55,0	2375	2164	2375	2304	122
	4154,81	55,0	52,5	55,0	2375	2164	2375	2304	122
	G-3%	828,31	38,5	43,5	44,0	1164	1485	1520	1390
1656,81		41,0	49,5	51,5	1320	1923	2082	1775	402
2485,81		43,0	51,5	53,5	1451	2082	2247	1927	420
3317,81		44,5	53,5	54,5	1555	2247	2332	2044	426
4154,81		44,5	53,5	56,0	1555	2247	2462	2088	474
4992,81		-	-	56,0	-	-	2462	821	1421
G-5%	828,31	43,5	42,5	42,0	1485	1418	1385	1429	51
	1656,81	48,0	45,0	48,0	1809	1590	1809	1736	126
	2485,81	49,5	45,5	49,0	1923	1625	1885	1811	162
	3317,81	51,5	45,5	50,0	2082	1625	1963	1890	237
	4154,81	53,0	-	50,0	2205	-	1963	1389	1209
	4992,81	53,0	-	-	2205	-	-	735	1273

D: diâmetro

Esp: espalhabilidade

- peso de placa não necessário para medir a espalhabilidade na amostra.