

CAROLINE LOPES DE SOUZA

Caracterização Mineralógica de Bentonita da
Paraíba para Uso em Cosméticos e Fármacos

2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

CAROLINE LOPES DE SOUZA

Caracterização Mineralógica de Bentonita da
Paraíba para Uso em Cosméticos e Fármacos

Trabalho Final de graduação
Apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz

2016

SOUZA, C. L. Caracterização Mineralógica de Bentonita da Paraíba para Uso em Cosméticos e Fármacos. São Paulo. 2016. 42p. (Trabalho de Formatura) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Escola Politécnica por todos os anos de ensinamentos, desafios e aprendizados que contribuíram para minha formação como engenheira. Agradeço ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, seus funcionários e professores, pelos últimos anos e por toda a especialização e desenvolvimento que pude ter no campo da Engenharia de Materiais.

Agradeço aos amigos por todos os momentos de felicidade, de aprendizados e apoio nas horas mais difíceis, obrigada todos que estiveram presente na minha jornada desde aqueles que conheci nos primeiros anos quanto os que conheci nos últimos semestres no PMT. Com toda certeza, esse meu percurso na Escola Politécnica foi uma experiência muito mais prazerosa graças a companhia de vocês.

Agradeço também ao doutorando Gabriel Machado e a aluna Thais Trigo pelo auxílio na realização deste trabalho.

Mas em especial, agradeço ao meu orientador Francisco Rolando Valenzuela por toda orientação, suporte e apoio durante a realização deste trabalho de conclusão.

Agradeço ao meu namorado, Raul, por todo apoio e paciência nesses cinco anos de faculdade, pela ajuda e pelas palavras de conforto nas horas mais difíceis.

Por fim, agradeço a minha família, a base da minha vida, pelo incentivo, pelos conselhos, puxões-de-orelha e parabéns. Por todos aqueles momentos que vocês estiveram ali presentes para me apoiarem nas decisões e compartilharem felicidade. Obrigada.

"It is our choices that show what we truly are,
far more than our abilities" – Albus Dumbledore

RESUMO

As argilas são utilizadas a milhares de anos como alívio para algumas enfermidades como cortes, picadas de cobras, queimaduras e dores de modo geral, além disso há registro que desde a antiguidade clássica as pessoas utilizavam argilas como forma de cosméticos, para aliviar expressões faciais ou para embelezar o rosto.

Atualmente é possível encontrar os mais diversos tipos de argilas em muitas aplicações que não fogem muito daquelas usadas pelos antepassados, principalmente na indústria farmacêutica e de cosméticos. Há um constante desenvolvimento nesse campo com o objetivo de desenvolver materiais cada vez mais baratos e que atinjam ou ultrapassem os efeitos desejados.

O Brasil possui grandes reservas de argila, em especial de bentonitas, espalhadas pelo mapa. Sendo um produto de baixo valor agregado, a bentonita brasileira está em constante estudo, o objetivo é que ela deixe de ser utilizada em aplicações de baixo valor, como cerâmicas, e passe a ser aplicada em produtos de alta tecnologia, como fármacos e cosméticos.

O presente trabalho visa estudar um tipo de argila, a Bentonita de Olivedos na Paraíba com o objetivo de verificar seu uso em aplicações farmacêuticas, sempre considerando os procedimentos das farmacopeias nacionais e internacionais.

Foram feitos testes de caracterização de argilominerais (DRX, FRX, etc.) e ensaios de adequação a farmacopeia (inchamento, metais pesados e análises microbiológicas) para validar seu uso em fármacos e cosméticos.

Embora haja necessidade de sodificar a bentonita para obter um melhor inchamento, os resultados dos testes indicaram um grande potencial de uso, principalmente pela ausência de micróbios e metais pesados.

Palavras-chave: Bentonita, Argila, Paraíba, Caracterização, Fármacos, Cosméticos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Tetraedro b) Camada de tetraedros. – os pontos marcados como O referem-se a átomos de oxigênio(BERGAYA; LAGALY, 2006).....	3
Figura 2. a) octaédricos b) Camada de octaédricos – os pontos marcados como O referem-se a átomos de oxigênio(BERGAYA; LAGALY, 2006)	4
Figura 3: Estrutura 1:1 e estrutura 2:1. As letras O representam os átomos de oxigênio, as letras T representam os cátions da camada tetraédrica e as letras M representam os cátions da camada octaédrica.....	5
Figura 4: Estrutura de um argilomineral do grupo das Esmectitas. A coluna do meio indica a composição da montmorilonita. A coluna da esquerda mostra os possíveis cátion que podem ser substituídos.(ODOM, 1984)	9
Figura 5. Mapa do estado da Paraíba, destaque para a cidade de Olivedos	15
Figura 6. Fotografia da argila moída.....	15
Figura 7. Fotografia das amostras sob processo de sedimentação, realizado no laboratório do PMI.....	17
Figura 8. Aparelho Broker - D8 Endeavor: utilizado para caracterização das argilas.....	17
Figura 9. Amostra de Bentonita preparada para análise de DRX.....	18
Figura 10. Exemplo de curva de difração - Caulim realizado como teste para este estudo.....	18
Figura 11. Funcionamento do equipamento Bruker - S8 Tiger, utilizado neste estudo	19
Figura 12. Inchamento da argila	21
Figura 13. Amostra sendo moída no almofariz.	22
Figura 14. Procedimento de adsorção de óleo	23
Figura 15. Difratograma de raios-x da amostra K.....	24
Figura 16. Gráfico da distribuição de tamanho de partículas	25
Figura 17. Inchamento da Bentonita após 24 horas	26
Figura 18. Inchamento da Bentonita Sodificada após 24 horas	27
Figura 19. Resultado do teste de pH na primeira tentativa	29
Figura 20. Resultado do teste de pH na segunda tentativa	29
Figura 21. Formação da esfera de argila após a adição máxima de óleo.	30
Figura 22. Fotografia dos óleos utilizados no estudo	31

SUMÁRIO

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Argilas	2
2.2. Argilominerais	3
2.3. Bentonitas	6
2.3.1. Argilominerais esmectíticos	8
2.3.2. Propriedades das bentonitas	10
2.3.3. Tipos de Bentonitas	10
2.3.4. Bentonitas da Paraíba	12
2.3.5. Bentonitas no uso farmacêutico e cosmético	12
3. Objetivo	14
4. Materiais e Métodos	15
4.1 Materiais	15
4.2 Métodos	16
5. Resultados	24
5.1 Caracterização da Argila	24
5.1.1 Difração de Raios-X	24
5.1.2 Fluorescência de Raios-X	25
5.1.3 Distribuição de Tamanho de Partículas	25
5.2 Farmacopeia	26
5.2.1 Inchamento – Argila Natural	26
5.2.2 Inchamento – Argila Sodificada	26
5.2.3 Ensaio Microbiológico	27
5.2.4 Metais Pesados	28
5.2.5 pH	28
5.2.6 Adsorção de óleo	30
6. Conclusão	32
7. Referências	33

1. Introdução

As argilas são materiais altamente versáteis, baratos e de grande exploração, pois são muito comuns no meio ambiente. Elas podem ser utilizadas desde a produção de tijolos, vasos, cerâmicas e peças sanitárias até para os mais tecnológicos fins como aplicações em ônibus espaciais, aviões e também em cosméticos e fármacos.

Esta última aplicação, foco deste trabalho, é de extrema importância para a sociedade atualmente, pois tornou-se cada vez mais necessário o acesso a esse tipo de produto de maneira mais barata e com materiais mais naturais.

A bentonita deste estudo é brasileira, natural do estado da Paraíba e por isso sua importância no desenvolvimento de suas propriedades para as aplicações em fármacos e cosméticos, pois além de ser um produto barato e abundante, é de origem brasileira, o que pode favorecer o desenvolvimento da mineração desta argila, da indústria de beneficiamento e de produção desses produtos finais.

O estudo analisa não só as características físicas e químicas da argila, como também compara os resultados de alguns experimentos com os procedimentos descritos nas farmacopeias afim de verificar se este material se adequa ao uso em humanos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Argilas

A argila é um material que está presente em nossa civilização desde a antiguidade e vem sendo usada para os mais diferentes propósitos. A definição de argila não é muito precisa, uma vez que para cada área de interesse o conceito de argila muda para se adequar a certos padrões. As argilas podem ser usadas desde sua forma mais clássica, como porcelana, tijolos, azulejos ou louças sanitárias, até em aplicações mais tecnológicas como revestimento de aviões e ônibus-espacial, constituinte de plásticos, papéis, fármacos e cosméticos (BERGAYA; LAGALY, 2006; MEIRA, 2001).

Já foi citado que o conceito de argila é muito amplo, principalmente porque a argila é um material muito versátil e que pode ser usado no estudo de vários campos da ciência. No presente estudo, o conceito ser usado foi criado em parceria pela Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) e pela Clay Minerals Society (CMS) que define argila como um material de ocorrência natural composto principalmente por minerais de fina granulometria (argilominerais), geralmente plástico com certas concentrações de água e que endurece quando seco ou queimado (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Alguns exemplos de argilas são:

1. Ball clays: argilas formadas principalmente por caulinita e tem alta plasticidade
2. Argilas refratárias: também formadas principalmente por caulinita e com baixos índices de ferro, usadas em refratários.
3. Argilas comuns: formada por muitos argilominerais e usadas na fabricação de cerâmicas.
4. Bleaching Earth: argilas formadas por montmorilonita decomposta
5. Bentonitas: formadas principalmente por montmorilonita, possui diversos usos e será o objeto de estudo deste trabalho.

2.2. Argilominerais

Os argilominerais são os principais constituintes das argilas e se dividem em sete grupos que são classificados quanto ao tipo de arranjo tridimensional em que os elementos do mineral argiloso se estruturam. Existem os grupos da caulinita, da illita, da montmorilonita, da clorita, da vermiculita, o grupo dos interstratificados e o grupo das paligorskita e sepiolita (MEIRA, 2001).

Seguindo a linha de pensamento apresentada, os argilominerais são minerais filossilicatos e que conferem plasticidade à argila e que endurecem quando são secados ou queimados. Não existe critério com relação ao tamanho de um argilomineral e a origem pode ser natural ou sintética.

Desta forma, os argilominerais possuem propriedades importantes como sua estrutura lamelar, onde as camadas podem ser tetraédricas ou octaédricas, a anisotropia entre as camadas, a existência de diversos tipos de superfície (externa, nas bordas e internas), a facilidade de se modificar as superfícies, a plasticidade e por fim a capacidade de endurecimento quando submetidos a secagem ou a queima (BERGAYA; LAGALY, 2006).

As figuras 1 e 2 representam folhas de argilominerais com estrutura tetraédrica e octaédrica respectivamente.

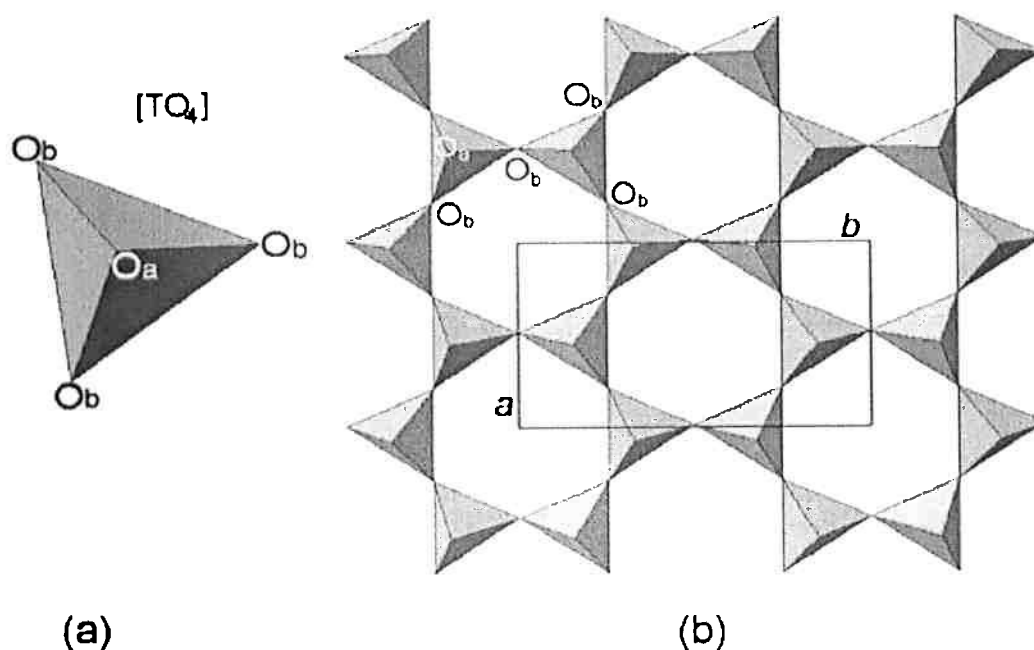


Figura 1 - a) Tetraedro b) Camada de tetraedros. — os pontos marcados como O referem-se a átomos de oxigênio (BERGAYA; LAGALY, 2006)

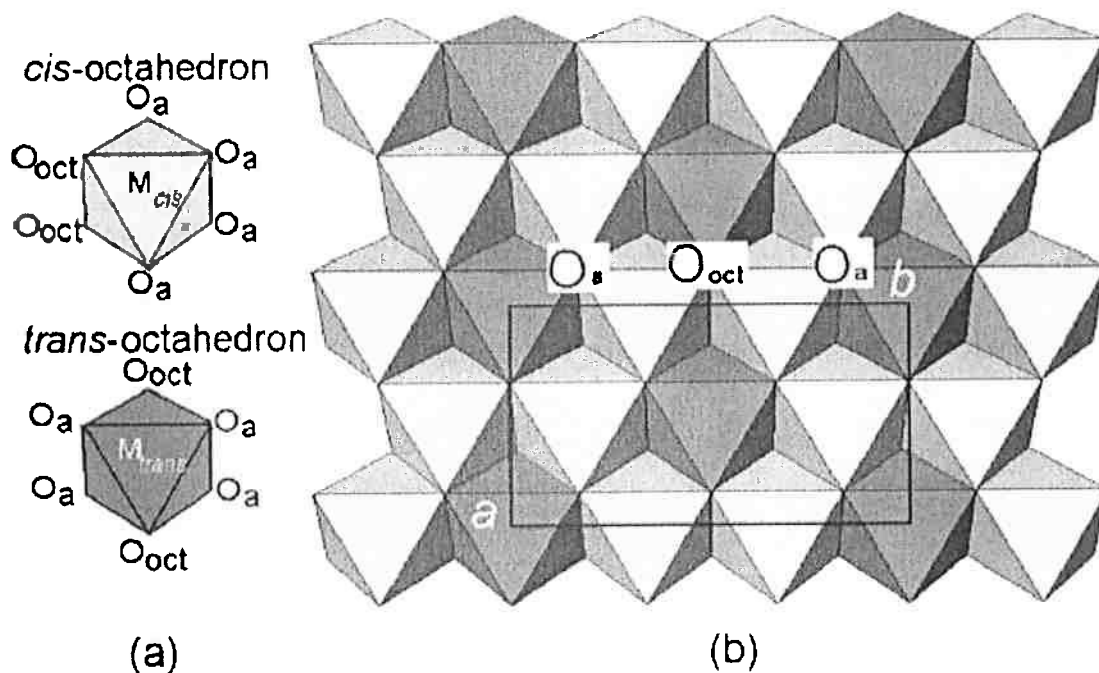


Figura 2. a) octaédricos b) Camada de octaédricos – os pontos marcados com o O referem-se a átomos de oxigênio (BERGAYA; LAGALY, 2006)

Geralmente os tetraedros são formados por íons de Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} e quatro átomos de oxigênio nos vértices, já os octaédricos são compostos, geralmente, por cátions de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} , mas alguns outros íons como de lítio, manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco foram identificados na estrutura octaédrica.

A estrutura das lamelas do argilomineral também pode ser dividida em dois grupos: 1:1 e 2:1. O primeiro grupo, 1:1, consiste na repetição de uma folha de tetraedros e uma de octaedros, já o segundo grupo tem uma camada tetraédrica, outra camada de octaedros e por fim mais uma camada de tetraedros (figura 3).

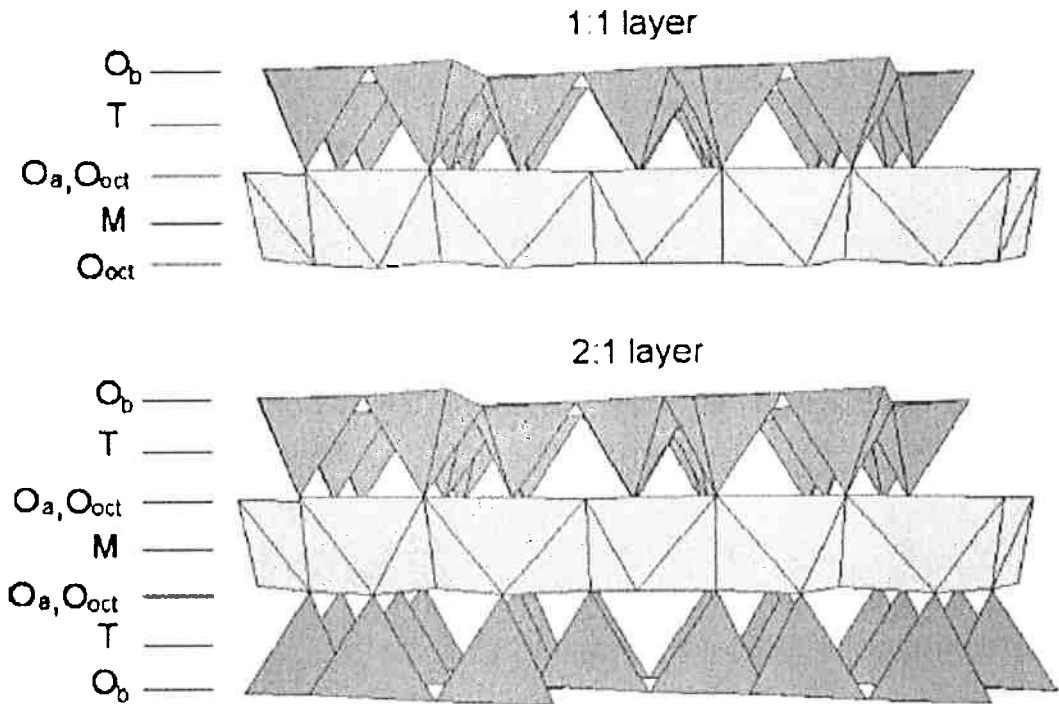


Figura 3: Estrutura 1:1 e estrutura 2:1. As letras O representam os átomos de oxigênio, as letras T representam os cátions da camada tetraédrica e as letras M representam os cátions da camada octaédrica.

Entre cada conjunto de camadas, pode ou não existir elementos. Por exemplo, no espaço que separa as camadas do talco não há nenhum elemento extra, enquanto que para as esmectitas existem cátions de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos com moléculas de água (BERGAYA; LAGALY, 2006).

2.3. Bentonitas

O termo bentonita foi divulgado pela primeira vez em 1898 pelo geólogo Wilbur C. Knight nos Estados Unidos e se referia a um tipo de argila com grande capacidade de inchar que se localizava em Fort Benton, Wyoming.

Atualmente define-se como bentonitas as argilas compostas, principalmente, por argilominerais esmectíticos. Alguns autores restringem a definição apenas àquelas cujos argilominerais foram formados pela desvitrificação e subsequente alteração química de materiais cuja origem é ígnea, outros não consideram a origem geológica como parte da definição do termo.

Por causa de suas principais propriedades, as bentonitas são utilizadas em muitas indústrias de diferentes áreas, elas são um material extremamente versátil e podem obter produtos e insumos de alto valor agregado (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015; SILVA; FERREIRA, 2008).

A tabela 1 é um compilado das indústrias que utilizam bentonitas e a relação dos principais usos da argila dentro destas indústrias.

Indústria	Usos
Fundição	Ligante de areias para fundição de metais
Minério de Ferro	Ligante para pelotização dos minérios
Petróleo e Petroquímica	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aditivos para fluidos de perfuração à base de óleo/água 2. Aditivo para fluidos para perfuração direcional 3. Purificação de solventes petroquímicos
Construção Civil	<ol style="list-style-type: none"> 1. Perfuração de poços artesianos 2. Impermeabilização de solos, barragens e túneis. 3. Aditivo para concretos e argamassas 4. Isolamento de lagoas e açudes 5. Para fundações, estanqueamentos e paredes de diafragma
Bebidas e Alimentos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Clarificação de bebidas (vinhos, sucos, cervejas, etc.) 2. Agente filtrante de óleo 3. Complemento alimentar 4. Agente desproteinizante
Refino de óleo	<ol style="list-style-type: none"> 1. Clarificação de óleos, gorduras e sebos 2. Reciclagem de óleo usados em motores à explosão
Sabão	<ol style="list-style-type: none"> 1. Carga para sabões 2. Fabricação de produtos de limpeza.
Tintas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tintas à base de água e de óleo 2. Espessador de adesivos, esmaltes e vernizes 3. Agente antissedimentante para tintas
Veterinária	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aditivo de ração animal 2. Areia sanitária 3. Absorvente de toxinas
Borrachas e Plásticos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cargas tecnológicas; reforçadoras; tecnológicas e inertes 2. Nanocompósitos argila e polímero
Papel	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cargas para papel e papelão 2. Agente de descoloração de papel reciclado
Meio Ambiente	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tratamento de efluentes 2. Remoção de metais pesados 3. Impermeabilização de aterros sanitários
Cerâmica	Aditivos para tijolos, louças sanitárias e cerâmicas de uso elétrico e isolante
Combustíveis	<ol style="list-style-type: none"> 1. Uso na catálise 2. Na clarificação do biodiesel 3. Na desidratação do etanol.
Produtos Higiênicos e Sanitários	Diluyente para inseticidas e pesticidas.

Tabela 1. Relação de indústria e uso da Bentonita (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015)

No presente trabalho, vamos discutir a viabilidade de uma bentonita proveniente da Paraíba para o uso em fármacos e cosméticos. A tabela 2 indica os principais usos da bentonita nestas indústrias.

Indústria	Usos
Cosmética	<ol style="list-style-type: none"> 1. Para máscaras 2. Para shampoo 3. Para condicionadores 4. Para batom 5. Para hidratantes 6. Para cremes 7. Para esfoliantes 8. Para maquiagens 9. Bentonita com ação antidermatose.
Farmacêutica	<ol style="list-style-type: none"> 1. Como carga ativa e inerte 2. Para comprimidos 3. Como bactericidas 4. Para fabricação de microcápsulas nanocompósitas 5. Como cicatrizante 6. Em massas para eletrodos em eletroencefalograma

Tabela 2: Uso da bentonita nas indústrias farmacêutica e cosmética (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015)

2.3.1. Argilominerais esmectíticos

O grupo das esmectitas é composto por argilominerais de estrutura do tipo 2:1. A camada de tetraedros é formada por íons de silício e oxigênio, sendo que os primeiros podem ser substituídos por alumínio e ferro, e a camada de octaedros é formada por íons de oxigênio ou hidroxila e alumínio – que podem ser trocados por íons de ferro, magnésio, zinco, lítio, entre outros.

Existem dois tipos de argilominerais esmectíticos, as esmectitas trioctaédricas que possuem todas as posições octaédricas da cela unitária ocupadas (saponita, sauconita e hectorita) e as esmectitas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita e volconscoita) que, neste caso, possuem apenas dois terços das posições ocupadas na cela.

Cada argilomineral destes grupos se difere por causa do elemento de seus íons, por exemplo, a sauconita possui fórmula do tipo $0,33M^{+}(Mg, Zn)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$, já a montmorilonita, a mais abundante dentre os

argilominerais esmectíticos, possui como composição química $0,33M+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$.

Nas composições acima, o íon M^+ refere-se a um cátion hidratado que se localiza entre as camadas estruturais com o principal objetivo de compensar a deficiência de cátions que existe nesta região. O desequilíbrio elétrico é superado com a introdução de íons de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , H_3O^+ e Fe^{3+} . Forças polares relativamente fracas e forças de Van der Waals são as responsáveis por manter as camadas empilhadas umas nas outras (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015; SILVA; FERREIRA, 2008).

A figura 4 representa um esquema da estrutura de um argilomineral esmectítico.

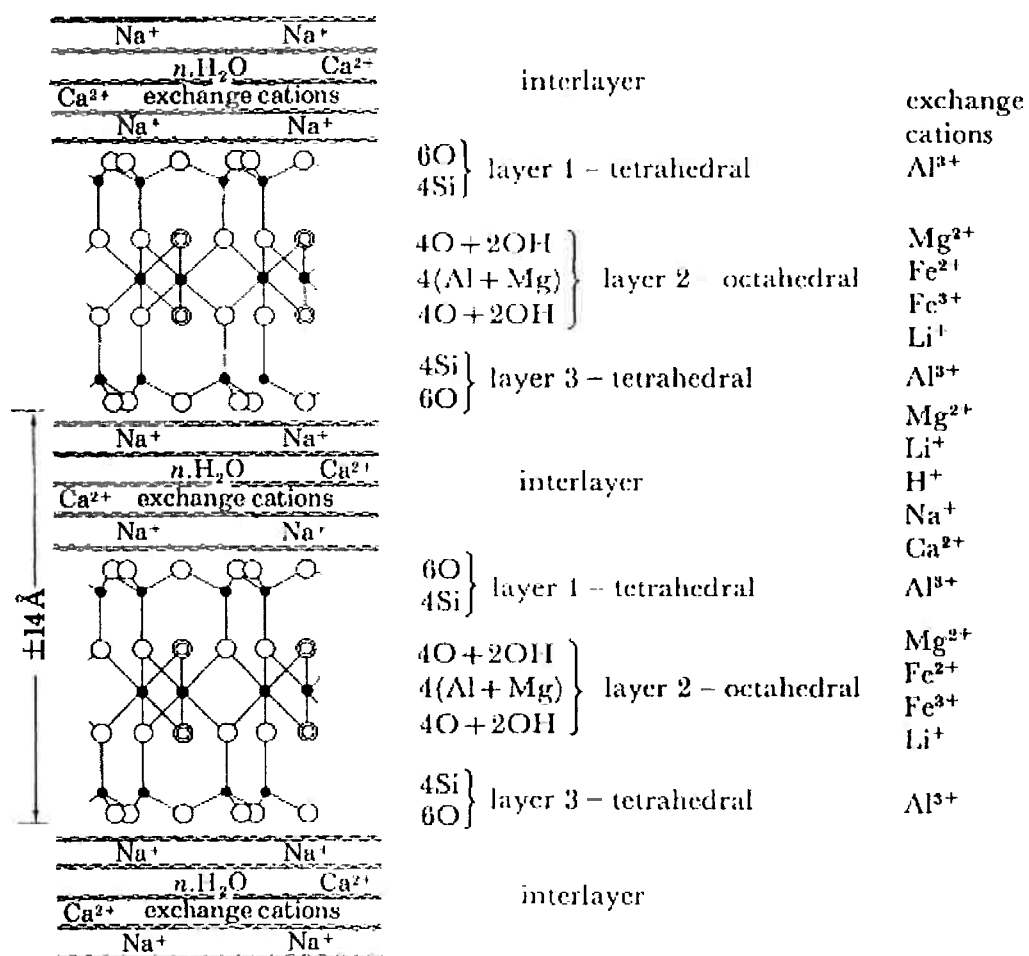


Figura 4: Estrutura de um argilomineral do grupo das Esmectitas. A coluna do meio indica a composição da montmorilonita. A coluna da esquerda mostra os possíveis cátion que podem ser substituídos.(ODOM, 1984)

Com relação ao tamanho do cristal, os cristais de esmectita pode variar de 0,2µm até 2µm, sendo que em média o tamanho do grão é de 0,5µm. As placas desses argilominerais tem perfil irregular, tem uma espessura fina e tem tendência a se agregar durante a secagem e têm boa capacidade de delaminação quando entram em contato com a água (PAVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

2.3.2. Propriedades das bentonitas

As argilas de modo geral são utilizadas pelo ser humano desde a antiguidade e possuem as mais diversas aplicações, elas estão presentes desde louças simples e vasos de porcelana a aviões e ônibus espaciais, essa enorme variedade deve-se ao fato de que as argilas têm como propriedades o inchamento, a adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, entre outras.

No caso específico das bentonitas, pode-se destacar como propriedades interessantes a sua enorme capacidade de inchamento quando entra em contato com a água, elevada capacidade de troca de cátion, elevada área específica e resistência a temperatura e a solventes (PAVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A troca de cátions é uma propriedade de extrema importância para suas aplicações na indústria, em destaque a farmacêutica e cosméticas, isso porque é esta capacidade de troca de cátions também influencia em outras características como o inchamento.

2.3.3. Tipos de Bentonitas

As bentonitas podem ser divididas em dois grupos, aquelas que incham em água e por isso possuem o elemento sódio como cátion interlamelar em maior quantidade, e as que não são capazes de adsorver a água e possuem o elemento cálcio entre as lamelas (CAGLAR et al., 2009; KARAKAYA; KARAKAYA; BAKIR, 2011).

Dentre as bentonitas que incham, alguns dos principais usos estão ligados à sua reologia e o fenômeno da tixotropia que elas possuem. Pode-se usar esse tipo de material sob a forma de ligantes tanto na fundição quanto na mineração de ferro, aditivos para materiais como cerâmicas, tintas, papeis e adesivo, fluidos de perfuração, entre outras aplicações.

Já as bentonitas que não incham, não possuem esse fenômeno da tixotropia e suas aplicações são um pouco diferentes: tanto na indústria de alimento quanto na de óleo as bentonitas com essa característica são utilizadas para purificação e clareamento, também são utilizadas em alguns casos como adsorventes e no tratamento de efluentes (DEMATTE, 1980).

As bentonitas sódicas quando expostas no ar com um certo teor de umidade adsorvem o correspondente a uma camada de moléculas de água entre suas lamelas. E quando adicionadas em meio aquoso, adsorvem continuamente as moléculas de água entre suas camadas, o que faz com que aumente o volume até que o espaço se torne pequeno demais para continuar o inchamento ou que a quantidade de água disponível acabe. As consequências desta propriedade são o desfolhamento das partículas e o uso típico para algumas aplicações tecnológicas.

As bentonitas cálcicas adsorvem água da umidade até três camadas moleculares, um pouco mais do que as bentonitas sódicas e por isso são mais utilizadas em aplicações de adsorção em meio ambiente. Contudo, em meio aquosos, as bentonitas não são capazes de adsorver as camadas de moléculas de água além do que as três camadas, não ocorrendo assim o desfolhamento característico (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015).

Não só a adsorção das bentonitas em água é muito estudada, como também sua relação com óleos. A capacidade de adsorção das bentonitas em alguns tipos de óleos vem se mostrando muito satisfatória para uso na indústria (BARAÚNA, 2006).

2.3.4. Bentonitas da Paraíba

Paraíba é o estado brasileiro com a maior produção nacional de bentonitas, correspondendo a 80% da produção total. Em 2011 a produção brasileira estava na faixa dos 2,4% do total mundial, representando aproximadamente 270000 toneladas.

Os primeiros registros da descoberta de Bentonita na Paraíba datam a década de 1960, a partir de observações de alguns moradores sobre as condições da terra da região.

As Bentonitas da Paraíba têm a característica de não incharem em água e logo nos primeiros anos de pesquisa foram feitos experimentos que visavam a transformação das argilas policatiônicas para bentonitas que inchavam.

Até hoje no Brasil, não foram descobertas reservas de Bentonitas do tipo sódica, com alta capacidade de inchamento, o que prejudica um pouco a indústria deste material, uma vez que toda a bentonita brasileira deve sofrer um processo de transformação para que possam ter a capacidade de inchar (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015).

2.3.5. Bentonitas no uso farmacêutico e cosmético

Existem registros do uso de argilas minerais como forma de cura e alívios terapêuticos desde a pré-história quando os primeiros seres humanos misturavam água e lama para curar irritações ou limpar a pele. Passando pela antiguidade, no Egito utilizavam um tipo de argila como anti-inflamatório e na Grécia Antiga já se utilizavam materiais argilosos para curar infecções de pele e como cicatrizantes.

A Farmacopeia surgiu durante a Renascença e nesta época algumas de suas páginas já descreviam o uso típico de alguns argilominerais – foi nessa mesma época que as argilas começaram a ser classificadas e estudadas com mais profundidade (CARRETERO, 2002).

Existem regras que definem limites de algumas características das bentonitas quando estas entrarão em contato com os seres humanos. É de extrema

importância verificar que algumas propriedades devem estar dentro de uma faixa segura a fim de evitar problemas de saúde aos seus usuários.

Além de todos os testes experimentais que devem ser feitos antes da venda e contato com humanos, propriedades como o pH, por exemplo, devem ser verificados – neste caso o pH aceitável está na faixa de 8,5 a 10,5. No caso de metais pesados, o chumbo não deve ultrapassar a faixa de 15 ppm e o arsênio não pode ser maior que 3 ppm quando as bentonitas sofreram um processo de purificação – para as não purificadas os valores são ligeiramente maiores (IBORRA et al., 2006).

Dentre as principais características das argilas que permitem seu uso pode-se destacar a capacidade de adsorção, a tixotropia que algumas bentonitas possuem, seu elevado grau de inchamento e sua alta área de superfície (LÓPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007).

3. Objetivo

O objetivo do presente estudo é determinar se a amostra de bentonita da Paraíba tem características e propriedades que possam enquadrar seu uso na indústria de fármacos e cosméticos.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para este estudo utilizou-se uma amostra de bentonita não beneficiada, proveniente do Município de Olivedos na Paraíba, distante a 153 km da capital, João Pessoa.

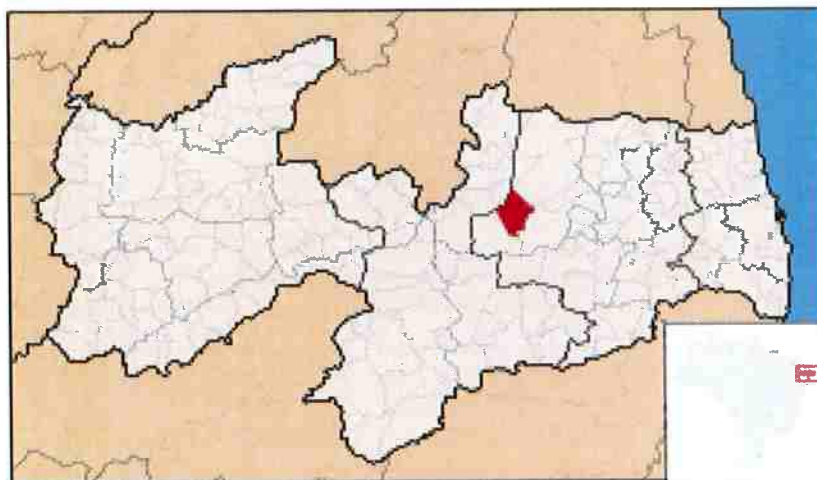


Figura 5. Mapa do estado da Paraíba, destaque para a cidade de Olivedos

A amostra, com aproximadamente 1kg é de cor rosa claro e pertence à coleção de argilas do Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pérsio de Souza Santos – LPSS.



Figura 6. Fotografia da argila moída.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização da Argila

A caracterização das argilas é um passo fundamental no estudo das mesmas principalmente para identificação, avaliação das propriedades naturais e verificações de possíveis modificações.

Há uma infinidade de técnicas possíveis para caracterização das bentonitas, no presente estudo foram feitas as técnicas de sedimentação, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e distribuição granulométrica.

A sedimentação é uma das primeiras etapas na caracterização das bentonitas, essa técnica permite a separação de partículas maiores das menores e consegue preservar as lamelas da bentonita (IMAI, 1997).

Para o estudo utilizou-se uma proveta de 2L com água deionizada – evitando assim interferência da água no processo de sedimentação – onde a bentonita foi inserida de maneira gradual. A temperatura da sala era controlada em 23°C para evitar desvios nos resultados, uma vez que a velocidade de sedimentação era determinada pela Lei de Stokes.

Após algumas horas de sedimentação uma parte da água era retirada das provetas e repassada para os béqueres por meio de uma mangueira. Essa fração de água continha partículas de até 2µm que seriam utilizadas nos próximos experimentos de caracterização.



Figura 7. Fotografia das amostras sob processo de sedimentação, realizado no laboratório do PMI

A difração de raios-X (DRX) foi a segunda técnica a ser utilizada neste estudo, com ela foi possível identificar as fases minerais presentes na amostra.

No laboratório do Departamento de Engenharia de Minas foi utilizado um aparelho Bruker do tipo D8 Endeavor. As amostras de bentonitas que vieram da sedimentação foram secadas e preparadas sob lâminas de vidro em formato de discos para que ficassem dispostas em camadas.



Figura 8. Aparelho Bruker - D8 Endeavor: utilizado para caracterização das argilas



Figura 9. Amostra de Bentonita preparada para análise de DRX

O funcionamento da técnica consiste na incidência de um feixe de raios X em uma amostra plana, o ângulo de incidência é variado pelo difratômetro que analisa esses resultados e revela um difratograma específico para cada material. A interpretação destes resultados pode ser feita por meio das fichas ICDD – International Center for Diffraction Data que possui uma ampla quantidade de dados para caracterização dos argilominerais e outros elementos.

No caso específico das bentonitas, os resultados da difração de raios-x permitem verificar as distâncias interplanares dos argilominerais, tanto os naturais quanto os modificados por ações químicas ou térmicas. É possível, por meio desta técnica determinar quantitativamente e qualitativamente as fases minerais cristalinas presentes nas amostras (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015). Abaixo há um exemplo de curva de difração:

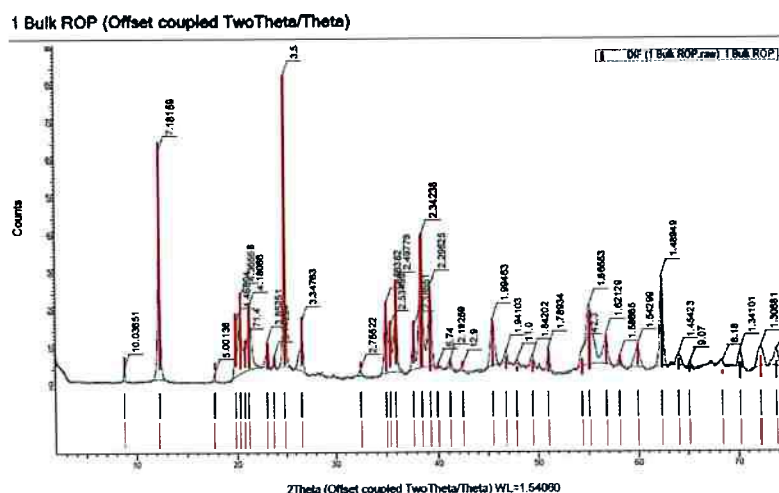


Figura 10. Exemplo de curva de difração - Caulim realizado como teste para este estudo

Outra técnica utilizada para caracterização da amostra foi a Fluorescência de raios-X (FRX), ela é uma técnica rápida, de baixo custo e instrumental. É muito utilizada para determinar qualitativamente os elementos químicos presentes numa amostra.

Para determinar tais valores, a argila deve ser excitada de modo que os elementos químicos presentes na amostra emitam valores específicos após a emissão de raios-X do aparelho.

Essa técnica é baseada na maneira como os raios-X são emitidos pela amostra após a passagem dos raios primários. No laboratório foi utilizado um equipamento Bruker – S8 Tiger e a figura abaixo mostra o funcionamento do aparelho.

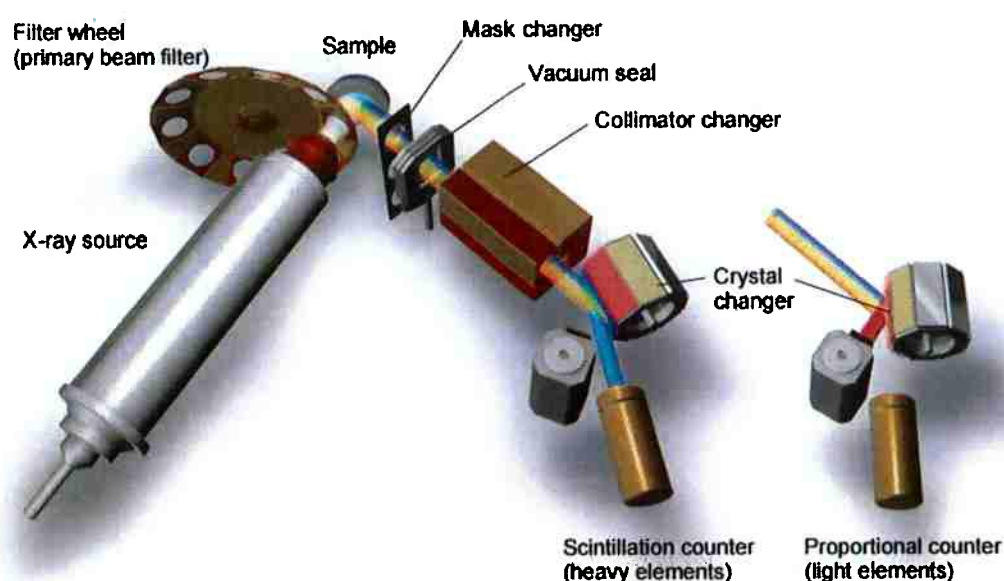


Figura 11. Funcionamento do equipamento Bruker - S8 Tiger, utilizado neste estudo

Por fim, a distribuição granulométrica foi o último procedimento realizado com o objetivo de caracterizar a amostra de Bentonita da Paraíba estudada. Esta técnica foi utilizada, pois é de fundamental importância o conhecimento da granulometria da amostra. O resultado da distribuição de partículas é dado por meio de um gráfico de população que mostra as porcentagens de cada faixa granulométrica na amostra.

O equipamento utilizado foi do fabricante Malvern e tem seu funcionamento da seguinte forma: Deve-se utilizar uma solução de água deionizada e argila que será sugada para dentro do equipamento onde ficará entre duas placas de vidro. Um raio de luz é emitido sobre as placas de modo a atravessar a amostra e ser detectado pelo outro lado por um detector de luz. Este último aparelho calcula a refração dos raios e analisa o tamanho das partículas presentes. O processo repete-se algumas vezes até que a solução por completo tenha sido analisada.

Após toda as análises de caracterização das argilas, foram feitos experimentos para determinar se as propriedades da argila estavam de acordo com os pré-requisitos básicos encontrados na Farmacopeia.

4.2.2 Farmacopeia

A farmacopeia é o Código Oficial Farmacêutico de um país. Dentro deste livro, geralmente separado em volumes, é possível encontrar informações técnicas e requisitos mínimos de qualidade para algumas substâncias utilizadas na produção de fármacos e cosméticos ("Anvisa", [s.d.]). No caso deste estudo, foram utilizadas as Farmacopeias Brasileira, Britânica e Americana como forma de pesquisa.

Segundo a Farmacopeia Brasileira, cosméticos são classificados como produtos de uso externo que visam à proteção ou a embelezamento de partes do corpo quando aplicados. Com relação a fármaco, a classificação pela mesma fonte afirma que este é uma substância química ativa que deve possuir propriedades farmacológicas para três tipos de finalidades: ou diagnóstico, alívio ou tratamento em benefício da pessoa na qual se administra (BRASIL, 2010).

Para a argila estudada, pesquisou-se nas farmacopeias as informações sobre Bentonitas e Sódio Silicato de Alumínio. Dentre as principais informações, extraiu-se as características, como identificar o material e alguns testes como a alcalinidade, os metais pesados, a contaminação microbiológica, inchamento e a sedimentação. Os testes de identificação não foram realizados, pois o material já tinha sido caracterizado em testes mencionados.

Foram realizados quatro testes seguindo os procedimentos apresentados na farmacopeia britânica: inchamento, teste de pH, metais pesados e contaminação microbiológica. Além disso, posteriormente foi realizado um teste de adsorção de óleo e de sodificação.

O inchamento é um procedimento muito importante por dois principais motivos: Ele separa os tipos de bentonita que incham e os que não incham e ele é capaz de indicar o grau de inchamento de uma argila (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015).

O experimento foi feito com base na Farmacopeia Britânica e constituía em separar 2g de bentonita em 20 porções de mesmo peso e adicionar gradativamente as mesmas em 100 mL de uma solução de laurilsulfato de sódio (10g/L). Cada porção foi adicionada respeitando um intervalo de 2 minutos por adição e a solução encontrava-se em um cilindro graduado de 100 mL com 30 mm de diâmetro. A solução e a argila repousaram por 2 horas antes das primeiras anotações e depois por 24 horas para compilação dos resultados finais.



Figura 12. Inchamento da argila

Foi realizado um segundo inchamento para uma nova amostra da argila, desta vez após processo de modificação da bentonita. Para estimular o

inchamento foi realizado um tratamento sodificação, deste modo a bentonita policatiónica foi transformada em bentonita sódica que incham em água.

Na sodificação utilizou-se 5 g da bentonita da Paraíba e 1,4 mL de uma solução de água e Na_2CO_3 concentrado (20 g/100 ml) em uma placa de Petri. Essa mistura foi colocada no dessecador por 24 horas e, em seguida, levada para a estufa a 60°C para secar. A amostra seca foi triturada novamente no almofariz de modo a obter um grão fino. Só após este procedimento o foi realizada novamente o segundo inchamento – seguindo os mesmos procedimentos já descritos.



Figura 13. Amostra sendo moída no almofariz.

A análise de microbiologia avalia a qualidade microbiana presente na argila e analisa se a carga microbiana presente é viável para uso em fármacos e cosméticos sem que esta altere a propriedade final do produto e nem seja prejudicial para o uso em humanos. O procedimento foi realizado no laboratório Prolab Biotecnologia, localizado na Rua Angelo Maglio, 65, Vila Yara em São Paulo. Foi assegurado pelo laboratório que os procedimentos seriam realizados seguindo a legislação sanitária vigente.

Com relação a análise de metais pesados foi realizado experimentos para determinar os níveis de Arsênio, Mercúrio e Chumbo e todos foram realizados no laboratório de análises Ceimic - Análises Ambientais, localizado na Rua Guaipá, 203, Vila Leopoldina em São Paulo. Para análise do Arsênio e do Chumbo foi realizada uma espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado (ICP OES) e para análise de Mercúrio foi realizada a determinação por Vapor Frio.

O pH da amostra foi também levado em conta para este estudo, principalmente por se tratar de argilas cujo objetivo futuro será na utilização de cosméticos e fármacos, que possuem pH específicos e qualquer alteração pode ser prejudicial para seu uso em seres humanos.

A determinação do pH neste estudo foi feita a partir de uma mistura da argila em água destilada e medido por uma fita de pH. Este procedimento de determinação colorimétrica do pH é muito utilizado por ser rápido e de uma boa qualidade. No caso do estudo, aproximadamente 4g de argila foram misturados em água deionizada e seu pH foi medido.

Por fim foi realizado um experimento de adsorção de óleo. Para esse procedimento utilizou-se cinco tipos de óleos naturais: óleo de açaí purificado, óleo de castanha purificado, óleo de pracaxi bruto, óleo de andiroba purificado e óleo de maracujá, além de 25g de bentonita separa em 5 amostras de pesos idênticos.

Cada óleo foi primeiro pesado e, em seguida, misturado gradativamente com os 5g da argila até que fosse possível formar uma pequena esfera sem que esta esfarelasse. Por fim, mais óleo era misturado na argila até que atingisse um ponto de saturação - em cada passo a quantidade de óleo era registrada.



Figura 14. Procedimento de adsorção de óleo

5. Resultados

5.1 Caracterização da Argila

5.1.1 Difração de Raios-X

O resultado abaixo é a curva de difração da amostra após o ensaio de difração de raios-X.

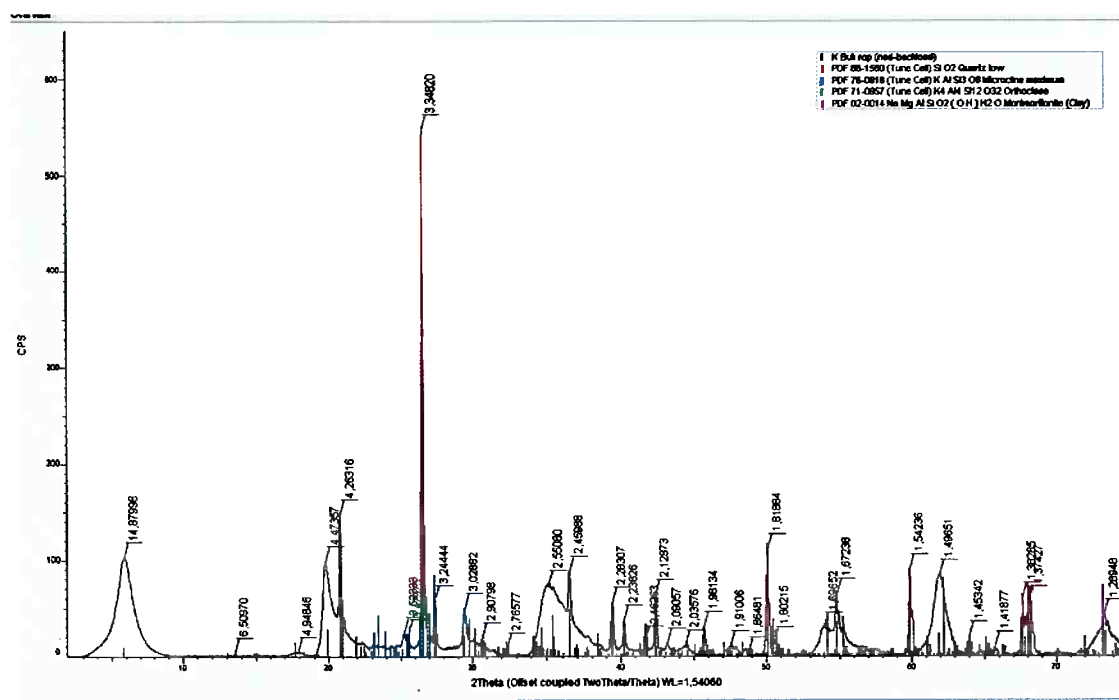


Figura 15. Difratograma de raios-x da amostra K

As linhas pretas representam a curva da amostra de Bentonita de Olivedos estudada, além disso, foram definidas algumas fases pré-identificadas para fácil visualização.

Pode-se destacar os picos em vermelho que representam o quartzo e os em rosa que representam a montmorilonita, duas fases esperadas em bentonitas deste tipo.

5.1.2 Fluorescência de Raios-X

Os resultados da fluorescência de raios-X encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 3. Resultado da Fluorescência de Raio-X

Total	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Outro
99,84	62,25	18,50	3,50	0,02	3,25	1,97	0,26	0,67	0,63	0,03	8,76

Nota-se que além da sílica, as maiores porcentagens de elementos na Bentonita de Olivedos é o alumínio, o ferro, o magnésio e o cálcio. O sódio é um dos menores valores nessa composição e deve ser levado em conta com relação ao caráter sódico (inchamento) da argila (CUTRIM; MARTIN-CORTÉS; VALENZUELA DÍAZ, 2015).

5.1.3 Distribuição de Tamanho de Partículas

O resultado do ensaio de distribuição de partículas encontra-se na figura e na tabela abaixo:

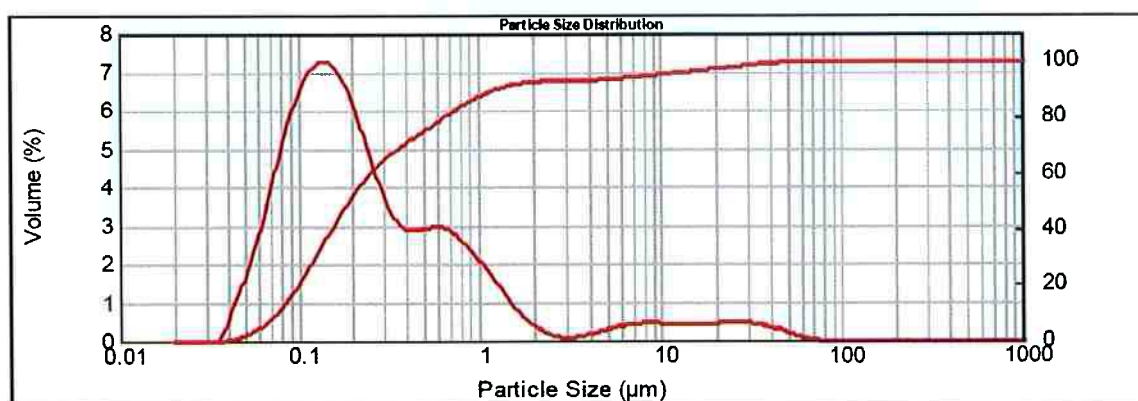


Figura 16. Gráfico da distribuição de tamanho de partículas

Tabela 4. Distribuição do Tamanho de Partículas na Amostra

Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.020	0.00	0.142	36.42	1.002	87.40	7.096	94.52	50.238	99.81	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	41.85	1.125	88.87	7.962	94.85	56.368	99.91	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	47.07	1.262	90.11	8.934	95.19	63.246	99.97	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	51.93	1.416	91.10	10.024	95.53	70.963	100.00	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	56.32	1.589	91.84	11.247	95.85	79.621	100.00	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	60.15	1.783	92.37	12.619	96.17	89.337	100.00	632.456	100.00
0.040	0.15	0.283	63.43	2.000	92.71	14.159	96.48	100.237	100.00	709.627	100.00
0.045	0.83	0.317	66.22	2.244	92.93	15.887	96.78	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	1.89	0.356	68.64	2.518	93.05	17.825	97.10	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	3.42	0.399	70.86	2.825	93.13	20.000	97.42	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	5.48	0.448	73.00	3.170	93.18	22.440	97.76	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	8.23	0.502	75.16	3.557	93.25	25.179	98.11	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	11.70	0.564	77.36	3.991	93.35	28.251	98.46	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	15.83	0.632	79.59	4.477	93.48	31.698	98.80	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	20.50	0.710	81.77	5.024	93.67	35.566	99.12	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	25.59	0.796	83.83	5.637	93.92	39.905	99.40	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	30.94	0.893	85.72	6.325	94.21	44.774	99.63	316.979	100.00		

Para usos em cosméticos e fármacos, 99,5% das partículas devem ficar abaixo de $75\mu\text{m}$ (LÓPEZ-GALINDO; VISERAS; CEREZO, 2007), no caso da amostra de bentonita estudada, 99,63% das partículas possuem menos de $44,774\mu\text{m}$ o que classifica como argila boa para uso em cosméticos. Os picos de maior distribuição variam de $0,05\mu\text{m}$ até $11\mu\text{m}$, com um pico grande na região de $0,1\mu\text{m}$.

5.2 Farmacopeia

5.2.1 Inchamento – Argila Natural

O primeiro ensaio de inchamento foi realizado com a Bentonita em seu estado natural. O procedimento, como já foi mencionado, seguiu as instruções das Farmacopeias Britânica e Americana e após as 24 horas necessárias para a verificação do inchamento, a Bentonita da Paraíba não teve um bom resultado, como pode ser visto na figura abaixo:



Figura 17. Inchamento da Bentonita após 24 horas

Pode-se notar que o volume parente foi de aproximadamente 6mL, bem abaixo do esperado. Segundo a Farmacopeia Britânica, o inchamento da argila para esses fins não deve ser menor que 22 mL.

5.2.2 Inchamento – Argila Sodificada

Afim de estudar a possibilidade de uso da Bentonita de Olivedos em cosméticos e fármacos, foi realizado na mesma um processo de sodificação (já descrito) com o objetivo de melhorar suas propriedades de inchamento.

Na argila sodificada repetiu-se o mesmo processo e o resultado pode ser visto na figura abaixo:



Figura 18. Inchamento da Bentonita Sodificada após 24 horas

Há uma grande diferença entre as duas bentonitas, após a sodificação seu volume aparente quadruplicou, atingindo a marca de quase 24 mL. Esse resultado é muito satisfatório, pois extrapola o limite inferior de 22mL.

5.2.3 Ensaio Microbiológico

Os resultados do ensaio microbiológico estão indicados na tabela abaixo:

Tabela 5 - Resultados do Ensaio Microbiológico realizado na amostra.

PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS	RESULTADO	V.M.P	UNIDADES	LQ	MÉTODOS	DATA ENSAIO
Contagem de Microorganismos Mesófilos Totais Aeróbios	< 10	< 1000	UFC/g	10	FB 5.5.3.1.3*	10/11/2016
Pesquisa de Coliformes Totais	Ausência	Ausência	P/A em 1g	Ausência	FB 5.5.3.1.3	10/11/2016
Pesquisa de Coliformes Fecais	Ausência	Ausência	P/A em 1g	Ausência	FB 5.5.3.1.3	10/11/2016
Pesquisa de Staphylococcus aureus	Ausência	Ausência	P/A em 1g	Ausência	FB 5.5.3.1.3	10/11/2016
Pesquisa de Pseudomonas aeruginosa	Ausência	Ausência	P/A em 1g	Ausência	FB 5.5.3.1.3	10/11/2016

Vale ressaltar que o laboratório indicado seguiu a metodologia indicada na Farmacopeia Brasileira, 5ª edição de 2010.

De acordo com as informações apresentadas, nota-se que a Bentonita de Olivedos atende os todos os limites definidos pela Farmacopeia para sua utilização em seres humanos sob a forma de fármacos e cosméticos.

5.2.4 Metais Pesados

O laboratório realizou testes para detectar os valores de Arsênio, Chumbo e Mercúrio na amostra, no caso dos dois primeiros elementos o método foi a determinação de metais por ICP/OES e no caso do Mercúrio foi por Vapor Frio.

A tabela abaixo mostra os resultados:

Tabela 6. Resultados dos testes de metais pesados.

Elemento	Unidade (mg/kg)
Arsênio	Não detectado
Chumbo	9,69
Mercúrio	Não detectado

Para o Arsênio e Mercúrio os resultados foram muito positivos, pois a ausência destes elementos na argila não limitam seu uso em cosméticos e fármacos. Com relação ao chumbo, a Farmacopeia Britânica afirma que o limite máximo permitido é de 50 ppm, bem acima dos 9,69 ppm encontrados na amostra, o que qualifica seu uso em fármacos e cosméticos neste quesito.

5.2.5 pH

Como já foi mencionado, o teste de pH para a argila foi feito com base no método colorimétrico, por causa de sua qualidade e rapidez. Contudo, foi preciso realiza-lo em duas tentativas até que um valor mais realista fosse determinado.

Na primeira tentativa, o resultado da fita de pH indicou um valor abaixo de 7, o que é pouco comum para as argilas (figura abaixo). Após análise, descobriu-se que a água do laboratório, embora fosse deionizada estava com um pH muito mais baixo do que o normal, por volta de 4 ou 5, e dessa forma, diminuía o pH da argila também.

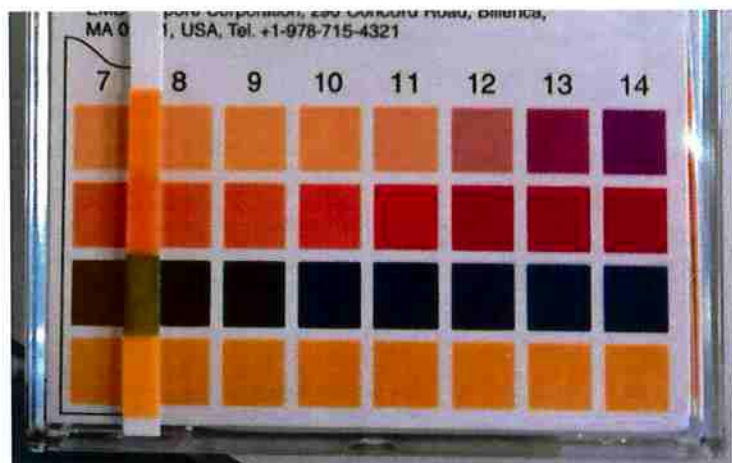


Figura 19. Resultado do teste de pH na primeira tentativa

Um segundo teste foi realizado, desta vez adicionou-se em 200 mL de água uma solução de 6M de hidróxido de sódio para corrigir o pH da água desmineralizada. Após a correção, o teste de pH para a argila foi refeito, seguindo o mesmo procedimento, mistura de 4g de argila em 200mL de água sob agitação vigorosa e o resultado encontra-se na figura abaixo:

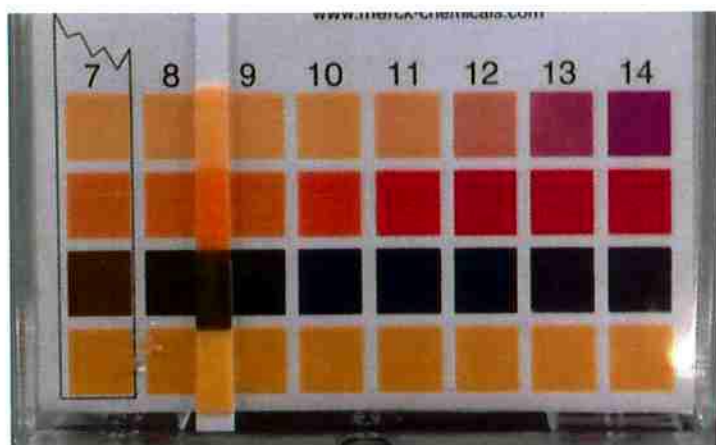


Figura 20. Resultado do teste de pH na segunda tentativa

Pode-se notar que o pH da argila neste caso ficou entre 8 e 9, atingindo um resultado bem próximo ao esperado. Na Farmacopeia americana os valores de pH para cosméticos e fármacos devem ficar entre 9,5 e 10,5. Vale ressaltar que este procedimento foi realizado na argila não sodificada, logo as alterações esses valores de pH também podem ser controlados pela sodificação da argila.

5.2.6 Adsorção de óleo

Um estudo extra de adsorção foi realizado para validar a bentonita e suas propriedades com os óleos disponíveis. Abaixo encontra-se a tabela com os resultados:

Tabela 7. Resultado do teste de adsorção de óleo

	Óleo de açai purificado	Óleo de castanha purificado	Óleo de pracaxi bruto	Óleo de andiroba purificado	Óleo de maracujá
Formação de esfera	1,027g óleo/ 5g de bentonita	1,209g óleo/ 5g de bentonita	1,186g óleo/ 5g de bentonita	1,344g óleo/ 5g de bentonita	1,293g óleo/ 5g de bentonita
Saturação de óleo	1,607g óleo/ 5g de bentonita	1,512g óleo/ 5g de bentonita	1,566g óleo/ 5g de bentonita	1,587g óleo/ 5g de bentonita	1,577g óleo/ 5g de bentonita

A tabela acima indica que para cada 5g de argila, os primeiros números apresentados indicaram a formação da esfera de argila e os segundos números referem-se à saturação de óleo.



Figura 21. Formação da esfera de argila após a adição máxima de óleo.



Figura 22. Fotografia dos óleos utilizados no estudo

Além disso, durante o experimento foi realizado um teste sensorial que permitiu verificar a textura da argila e do óleo no contato com a pele. No caso da bentonita de Olivedos, seu toque era um pouco mais áspero do que outra argila também estudada, mas não havia nenhum desconforto aparente e os óleos estudados não mancharam a pele, um bom sinal para seu uso na indústria.

6. Conclusão

Levando em conta as referências e, principalmente, as determinações impostas nas Farmacopeias Brasileira, Britânica e Americana – a combinação das mesmas, uma vez que muitos procedimentos se repetem ou são baseados nas duas últimas – e considerando todo o estudo apresentado até o momento, pode-se tirar algumas conclusões:

1. O uso de bentonitas para cosméticos e fármacos é uma realidade e precisa ser estudada, uma vez que sua matéria prima é barata e abundante.
2. A Bentonita de Olivedos na Paraíba possui um inchamento praticamente nulo, caracterizando-a como um Bentonita Cálcica e por isso é necessário à sua sodificação antes do uso em fármacos e cosméticos.
3. O teste de pH mostrou-se um pouco menor do que o esperado para esse tipo de argila, contudo o mesmo pode ser ajustado modificando-se os parâmetros do processo de sodificação.
4. Todos os ensaios de microbiologia e metais pesados foram satisfatórios.
5. O ensaio de adsorção foi um pouco abaixo do esperado, contudo a textura da bentonita na pele não foi desconfortável.

Tendo em mente estes pontos, conclui-se que a Bentonita de Olivedos na Paraíba tem potencial de uso em fármacos e cosméticos desde que suas propriedades de inchamento sejam alteradas a partir de tratamentos de sodificação. É preciso estudar o custo econômico deste procedimento para uso da bentonita brasileira ao invés de algumas bentonitas que já apresentam caráter sódico e não precisam deste pré-tratamento.

7. Referências

- BARAÚNA, O. S. Processo De Adsorção De Pigmentos De Óleo Vegetal Com Argilas Esmeclíticas Ácido-Ativadas. p. 173, 2006.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2006.
- BRASIL, M. DAS S. A. N. DE V. S. Farmacopéia Brasileira. **Anvisa**, v. 1, n. 5ª Edição, p. 546, 2010.
- CAGLAR, B. et al. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 242–248, 2009.
- CARRETERO, M. I. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 3–4, p. 155–163, 2002.
- CUTRIM, A. R. V.; MARTIN-CORTÉS, G. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Bentonitas da Paraíba**. v. 1. ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2015.
- DEMATTE, C. L. **Bentonita: Beneficiamento e usos no Brasil**. [s.l.] Cerâmica, 1980.
- IBORRA, C. V. et al. Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3–4, p. 272–281, 2006.
- IMAI, G. Experimental studies on sedimentation mechanism and sediment formation of clay materials. **Yakugaku Zasshi**, v. 117, p. 415–434, 1997.
- KARAKAYA, M. Ç.; KARAKAYA, N.; BAKIR, S. Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of ordu (N.E. Turkey). **Applied Clay Science**, v. 54, n. 2, p. 159–165, 2011.
- LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CEREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 51–63, 2007.
- MEIRA, J. M. L. " Argilas : O Que São , Suas Propriedades E Classificações ." **Comunicações Técnicas**, p. 1–7, 2001.
- ODOM, I. E. Smectite clay Minerals: Properties and Uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 391 LP-409, 14 jun. 1984.
- PAVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.
- SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. v. 3, p. 1–11, 2008.