

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

GABRIELA PEREIRA DA SILVA

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ARGILA TURFOSA PROVENIENTE DE REJEITO DE
MINERAÇÃO**

Poços de Caldas/MG

2022

GABRIELA PEREIRA DA SILVA

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ARGILA TURFOSA PROVENIENTE DE REJEITO DE
MINERAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Del Roveri.

Coorientadora: Prof.^a Grazielle Santos Silva Andrade

Poços de Caldas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Silva, Gabriela Pereira da .

Estudo da ativação de argila turfosa proveniente de rejeito de mineração /
Gabriela Pereira da Silva. - Poços de Caldas, MG, 2023.

61 f. : il. -

Orientador(a): Carolina Del Roveri.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Argila. 2. Organofilização. 3. Etilenoglicol. 4. Turfa. I. Roveri, Carolina
Del, orient. II. Título.

GABRIELA PEREIRA DA SILVA

ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ARGILA TURFOSA PROVENIENTE DE REJEITO DE MINERAÇÃO

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em:16 de dezembro de 2022.

Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Guilherme José Ramos Oliveira
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Carolina Del Roveri, Professor do Magistério Superior**, em 16/12/2022, às 14:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior**, em 16/12/2022, às 14:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme José Ramos Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 16/12/2022, às 14:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0879662** e o código CRC **6A7EA341**.

Dedico este trabalho a todas as pessoas que têm me ajudado em sua realização e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha universidade por possibilitar minha pesquisa e aprendizado, assim como minha orientadora Carol, por permitir e caminhar comigo. Agradeço a minha família por estar sempre comigo, incondicionalmente, ao meu namorado pelo apoio e compreensão, assim como meu amigo Gustavo que me auxiliou durante meu percurso, também agradeço a Deus por poder ter a possibilidade de cursar o mestrado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Este estudo foi desenvolvido buscando comprovar a utilização de uma argila turfosa que é um rejeito de mineração, por conta de seu alto teor de matéria orgânica e não podendo ser aplicada em refratários, buscando assim aplicações voltadas a geoterapia. Como esta é uma argila do grupo das esmectitas, e com estudos voltados para as suas propriedades buscou-se então caracterizar esta argila e também desenvolver um método para a organofilização desta, com a finalidade de comprovar que este processo traria melhorias em suas propriedades, tanto de troca catiônica, como uma expansão em seu espaçamento interlamelar. Para isso, foi realizada o estudo da organofilização com etilenoglicol e em seguida buscou-se caracterizar a argila antes e após este processo, com técnicas de capacidade de troca catiônica, pH, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, difração de raios X e fluorescência de raios X. Pelas técnicas foi possível identificar a composição da argila, quanto às fases presentes e grupos orgânicos. Com base nesta caracterização, foi notou-se que uma pré expansão através da inserção do etilenoglicol na primeira camada da argila pode ter acontecido. Esta pré-expansão é interessante, porém ainda pouco expressiva para definir os benefícios do seu uso em aplicações em geoterapia, sendo necessário maiores estudo para confirmar.

Palavras-Chave: argila; organofilização; etilenoglicol; turfa.

ABSTRACT

This study has been developed seeking to prove the usage of a peaty clay that is a mining waste, due to its high organic matter content which and can't be applied in refractories, thus seeking applications focused on geotherapy. As this is a smectite group clay, and with studies focused on its properties, it was then sought to characterize this clay and to develop a method for its organophilization, in order to prove that this process would bring improvements in its properties, both in cation exchange, as an expansion in its interlamellar spacing. To this end, the study of organophilization with ethylene glycol was carried out, and then the clay was characterized before and after this process, with techniques for cation exchange capacity, pH, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence. By the techniques it was possible to identify the composition of the clay, as to the phases present and organic groups. Based on this characterization, it was noted that a pre-expansion through the insertion of ethylene glycol into the first layer of the clay may have occurred. This pre-expansion is interesting, but still not expressive enough to define the benefits of its use in geotherapy applications, requiring further study to confirm.

Keywords: clay; organophilization; ethylene glycol; peat.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação das divisões dos argilominerais	15
Figura 2 - Representação do agrupamento das folhas de octaedro (O) e tetraedro (T)	16
Figura 3 – Unidade básica de folhas tetraédricas e octaédricas	17
Figura 4 - Estrutura cristalinas das folhas Tetraédrica e Octaédrica	17
Figura 5 – Placas de Caulinita.....	19
Figura 6 – Estrutura da Paligorsquita	19
Figura 7 – Formação de turfeiras em áreas de inundação	21
Figura 8 – Processo de formação de turfeiras em lagoas	22
Figura 9 – Representação dos fundamentos da Espectroscopia	31
Figura 10 - Representação de um tubo de Raios X	35
Figura 11 – Fluxograma empregado na metodologia proposta.	36
Figura 13 - Filtração	38
Figura 14 – Aparato para Difusão	39
Figura 15 – Teste 3	40
Figura 16 – Argila após secar em estufa	41
Figura 17 – Resultado filtração.....	41
Figura 18 – FTIR das amostras.....	47
Figura 19 – DRX das argilas sem e com ativação.....	49
Figura 20 – DRX de baixo ângulo das argilas sem e com ativação.	51
Figura 21 – Organização do surfactante em argilas hidrofílicas.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de turfas.....	23
Tabela 2 – Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico	26
Tabela 3 - Tipos e funções das argilas.....	28
Tabela 4 - Percentuais químicos encontrados em montomorilonita	29
Tabela 5 – Métodos de aplicações de argila	30
Tabela 6 – Atribuições das bandas de absorção de Infravermelho da Matéria Orgânica	33
Tabela 7 – Capacidade de Troca Catiônica	44
Tabela 8 – Análise de pH	45
Tabela 9 – Análise Química por FRX	46
Tabela 10 – Fichas Cristalográficas utilizadas na identificação das fases presentes	50
Tabela 11 – Valores de 2 theta e suas respectivas distâncias interplanares.	51
Tabela 12 – Fichas Cristalográficas utilizadas na identificação das fases e cálculo das distâncias interplanares.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV ultravioleta

µm Micrômetro

CTC Capacidade de Troca Catiônica

EG Etilenoglicol

m²/g Metro quadrado por grama

g/cc Gramas por centímetro cúbico

Å Angstrom

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

DRX Difração de Raios X

FRX Fluorescência de Raios X

PF Perda ao Fogo

meq/100g Miliequivalente por 100 gramas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 ARGILAS	15
3.2 TURFAS	20
3.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS ARGILAS	23
3.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	23
3.3.2 Organofilização	24
3.3.3 Geoterapia	27
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.4.1 Fluorescência de raios X (FRX)	31
3.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	32
3.4.3 Difração de raios X (DRX)	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	36
4.2 MÉTODOS	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 MEDIDA DA ADSORÇÃO POR TROCA DE CÁTIOS	44
5.2 MEDIDA DE ACIDEZ	44
5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	45
5.4 ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	47
5.5 ANÁLISES VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
6 CONCLUSÕES	54
7 DIFICULDADES ENCONTRADAS	55
8 TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Os materiais estão mais enraizados no cotidiano do que as pessoas têm se dado conta, e por isso, os estudos aplicados a materiais são tão importantes, inclusive pela necessidade de encontrar melhores propriedades para serem aplicadas e assim estar sempre melhorando a vida dos seres humanos.

Desde a pré-história, os minerais de argila têm sido utilizados como agentes curativos por possuírem a capacidade de agir de diversas formas nos humanos, com muitos efeitos benéficos, ações anti-inflamatórias, para acalmar irritações, limpar a pele, entre outras inúmeras possibilidades (CARRETERO, 2002).

Um dos materiais que se encontram em abundância no mundo todo são os provindos de argilominerais, assim como em diversas cores, pois cada um possui uma composição química diferente (GOMES E SILVA, 2007). Seu uso está cada vez mais em ascensão no mercado, segundo Pedro Bretze (2022), diretor comercial e técnico da Terramater, as grandes empresas estão procurando cada vez mais, tanto ingredientes de fontes sustentáveis, quanto minerais abundantes para aplicações em cosméticos naturais e veganos. Ainda segundo ele, as argilas se encaixam perfeitamente neste mercado (MARTINS, 2022).

Na região de Poços de Caldas, existe uma grande quantidade de rejeito de mineração constituído por uma argila turfosa, que não pode ser aplicado na indústria refratária por conta do elevado teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, elevada perda ao fogo.

Visando toda esta oportunidade de mercado, juntamente com o apelo ambiental, uma vez que existe na região de Poços de Caldas - MG um rejeito de mineração constituído por uma argila turfosa, que não pode ser aplicado na indústria refratária por conta de seu elevado teor de matéria orgânica, que acarreta num grande percentual de perda ao fogo.

Surge neste âmbito o interesse na caracterização tecnológica e na organofilização desta argila, um processo que visa a inserção de compostos orgânicos na argila promovendo o aumento da efetividade de determinadas propriedades, para conseguir determinar o seu potencial comercial em relação a aplicação em geoterapia, um tratamento terapêutico à base de argilas.

E como, em suma maioria, estudos relatam o processo de organofilização sendo feito com sais quaternários de amônio, como por exemplo o haleto de diestearil dimetil amônio, o haleto de cetil trimetil amônio, o cloreto de diestearil dimetil amônio, entre outros (PAIVA *et al.*, 2008). Nesse trabalho optou-se por utilizar um reagente novo, o etilenoglicol que é um tensoativo não-iônico, uma vez que se apresenta como uma possibilidade de se obter resultados interessantes, com um produto mais barato que os utilizados atualmente, além do fato de apresentar dificuldade de se encontrar referenciais teóricos para tal, evidenciando a inovação envolvida neste projeto (CAVALCANTI, *et al.*, 2008; PAIVA *et al.*, 2008).

Esta pesquisa está inserida na linha de pesquisa de Materiais Cerâmicos e Compósitos uma vez que se está buscando um uso alternativo para uma matéria-prima tipicamente cerâmica. Além disso, toda a caracterização tecnológica dessas amostras utiliza métodos de caracterização cerâmica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito do etilenoglicol como possível agente organofilizador em uma argila turfosa oriunda de uma mineração de Poços de Caldas - MG, visando aplicação em geoterapia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a argila antes e depois do tratamento com etilenoglicol, visando o processo de ativação;
- b) Comparar os valores obtidos a partir da caracterização com a literatura;
- c) Discutir possibilidades e limitações de aplicações na geoterapia;

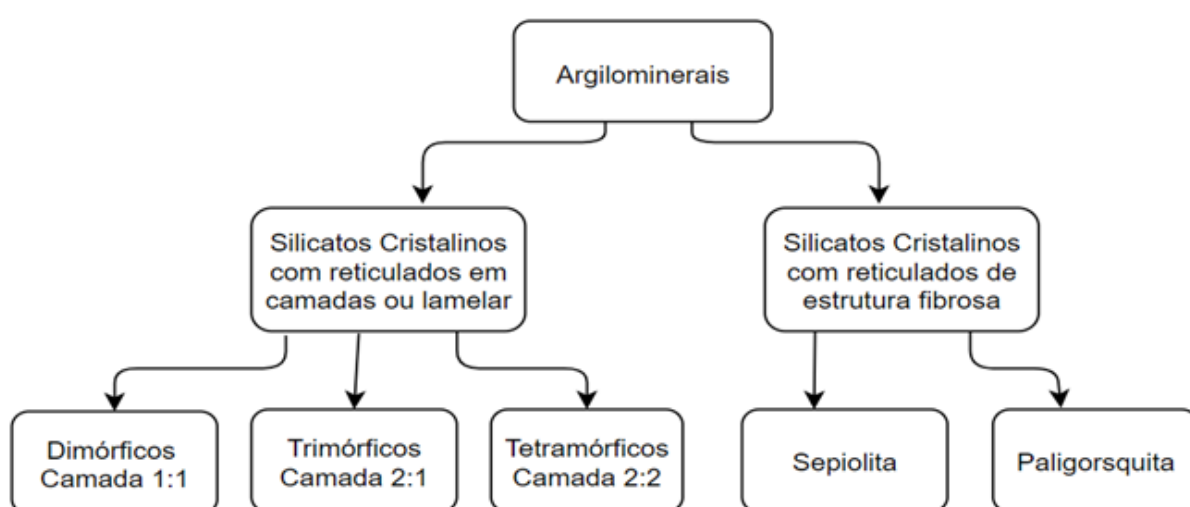
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGILAS

São materiais naturais de textura terrosa, obtidos através de rochas sedimentares que se dissolvem ao longo dos anos, através do intemperismo, da ação hidrotermal, ou que se depositaram como sedimentos marinhos, fluviais, lacustre ou eólicos. As argilas possuem granulometria fina, com diâmetro menor que 2 μm , normalmente plásticas, e são quimicamente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro, magnésio, feldspatos, micas, partículas finas de quartzo, calcita, sais solúveis, pirita, e até matéria orgânica (BERTAGNOLLI, 2010; SANTOS, 1989).

Como existem muitos tipos de argilas, são necessárias formas para identificá-las, sendo que uma destas formas é por meio dos elementos presentes em sua composição, pois eles servem como indicadores, como o Fe, Al, Mg, Na e também Ca. Outra forma de distinguir as argila é por meio das distâncias basais presentes entre suas folhas, ou também chamado de espaçamento basal; entretanto, nem todas as argilas apresentam estas característica, a figura 1 demonstra a representação das divisões do argilominerais, para que seja possível compreender melhor este material (BERTAGNOLLI, 2010).

Figura 1 - Representação das divisões dos argilominerais

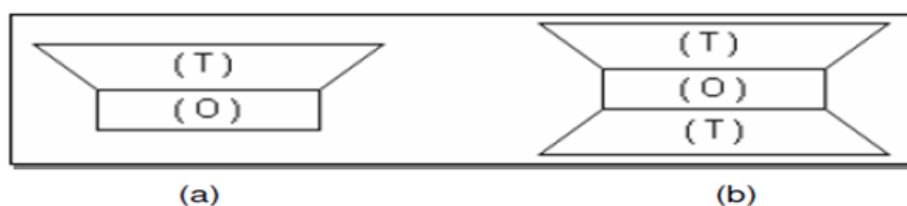


Fonte: Adaptado de BERTAGNOLLI (2010)

Assim, os argilominerais podem ser divididos em classes gerais, como silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelares, e silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa. Os silicatos lamelares podem ser subdivididos novamente em: dimórficos (camada 1:1), os trimórficos (camadas 2:1) e os tetramórficos (camada 2:2). Já os de estrutura fibrosa, são constituídos por sepiolita e paligorsquita.

Estas nomenclaturas dos tipos 1:1 e 2:1 estão relacionadas com o número de camadas presentes nas mesmas, ou também chamadas de tipos de folhas, de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de hidróxidos OH^- respectivamente, fazendo parte assim, da cela unitária do reticulado cristalino, e estas folhas podem ser exemplificados pela Figura 2 (BERTAGNOLLI, 2010).

Figura 2 - Representação do agrupamento das folhas de octaedro (O) e tetraedro (T)



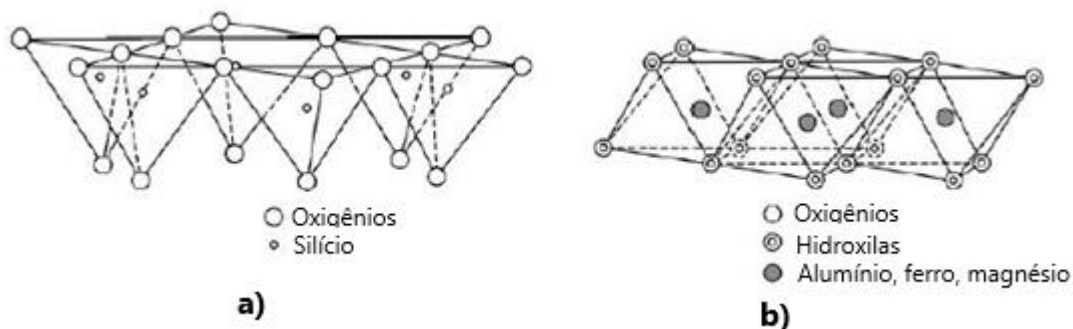
Fonte: BERTAGNOLLI (2010, p. 5)

Legenda: a)dimórficos;
b)trimórficos.

Explicando melhor cada uma das folhas, têm-se que as folhas tetraédricas possuem tetraedros de átomos ou íons de oxigênio e íons hidroxila que estão rodeando pequenos cátions, geralmente são cátions de silício e alumínio e às vezes também podem ocorrer cátions de ferro com carga positiva 2 e 3. O tipo de ligação destas folhas com seus vizinhos são de caráter covalente com compartilhamento de três vértices cada. Os íons de oxigênio citados acima são classificados como basais e apicais. Sendo o primeiro, formador de um plano de átomos ao longo das bases, com ligações apenas de oxigênios que são compartilhados no tetraedro. Enquanto os apicais são os dispostos perpendicularmente à folha dos basais anteriores, também com constituição da capa octaédrica adjacente (SANTOS, 1989).

Na Figura 3 estão representadas as folhas tetraédricas e octaédricas, para que seja possível compreender melhor esta definição.

Figura 3 – Unidade básica de folhas tetraédricas e octaédricas



Fonte: Adaptado de BALDUÍNO (2016, p. 6)

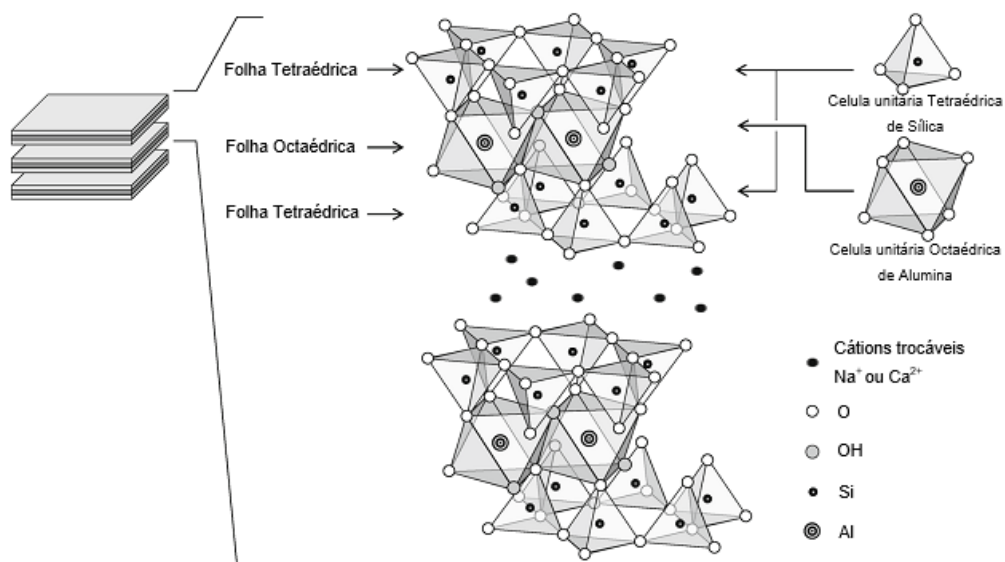
Legenda: a)Folha tetraédrica

b)Folha octaédrica

As folhas octaédricas são formadas por cátions, nos quais 6 oxigênios ou hidroxilas os circundam, sendo os mais comuns Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , ou também os menores como Li, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn (LOPEZ-GALINDO *et al.*, 2007).

Para conseguir visualizar melhor a junção das duas folhas, a Figura 4 apresenta as estruturas cristalinas das folhas.

Figura 4 - Estrutura cristalinas das folhas Tetraédrica e Octaédrica



Fonte: PARK *et al.* (2016, p.2)

Os planos que unem as duas folhas são constituídos pelos oxigênios apicais compartilhados e se localizam no centro do anel hexagonal, no mesmo nível dos oxigênios apicais (LOPEZ-GALINDO *et al.*, 2007).

As dimensões das folhas, tanto octaédricas, quanto tetraédricas, podem se reajustar ou até mesmo encaixar entre si para formar camadas de uma ou mais folhas, numa grande variedade de maneiras, formando a maioria das estruturas dos argilominerais (SANTOS, 1989).

Os cátions presentes nestas folhas, e também as substituições que ocorrem nelas, podem acarretar um déficit da carga, fato que está diretamente relacionado com o tipo de folha, sendo octaédrica ou tetraédrica, e este déficit afeta o comportamento da argila, seja em sua capacidade de adsorção, ou até mesmo quanto a outras propriedades inerentes à argila (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2004).

Para conseguir entender melhor as argilas, elas são classificadas em argilominerais, sendo assim os principais argilominerais são: caulinita, paligorsquita, illita, clorita, vermiculita e smectitas.

As caulinitas possuem empilhamento de camadas 1:1; ou seja, uma folha de tetraedro (SiO_4) e uma folha de octaedro (Al_2OH_6), podendo ser também chamada de gibsitita, ligadas entre si em uma única camada, por um oxigênio. Praticamente não existe substituição por cátions dentro desta estrutura cristalina, tornando-a eletricamente neutra (SANTOS, 1989). Um mineral de cor branca ou branco-acinzentada e até levemente colorida, que quando umedecida com água torna-se mais plástica, com sabor característico de terra e odor de argila. Possui área superficial relativamente baixa quando se é comparada as outras argilas, mais ainda sim possui a capacidade de adsorver pequenas substâncias moleculares, proteínas, bactérias e vírus (LOPEZ-GALINDO *et al.*, 2007). A Figura 5 mostra a caulinita e sua formação em placas.

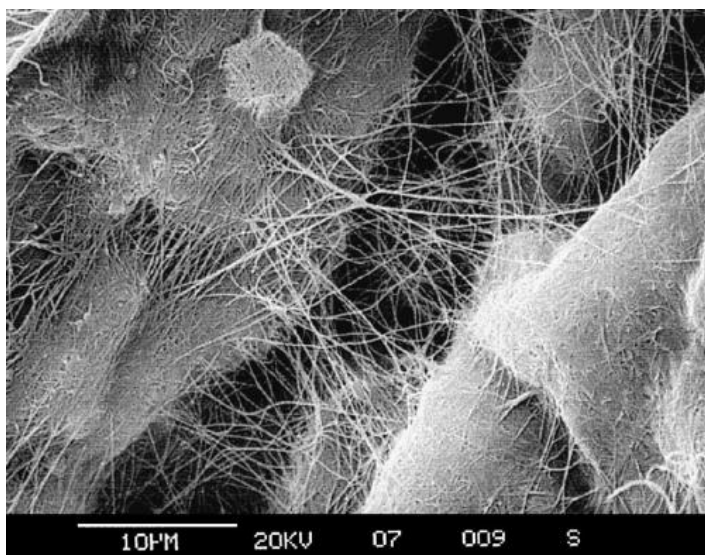
As paligorsquitas fazem parte dos argilominerais fibrosos, com camadas em formas de fitas de dois tetraedros de silicatos ligados a um octaedro central através de oxigênios comuns (SANTOS, 1989). Possui forma alongada conforme apresentado na Figura 6. Em sua camada octaédrica existe uma substituição do alumínio por magnésio e ferro e isso acarreta uma camada com uma carga mais elevada. Esta carga elevada juntamente com sua alta área superficial faz com que a paligorsquita possua uma alta capacidade de troca catiônica, com cerca de 30 a 40 meq/100g (MURRAY, 2000).

Figura 5 – Placas de Caulinita



Fonte: Murray (2000, p. 210)

Figura 6 – Estrutura da Paligorsquita



Fonte: Murray, (2000, p. 10)

As ilitas, dos grupos dos argilominerais lamelares, possuem estruturas constituídas por duas folhas de silicatos tetraédricos com uma folha central octaédrica, unidas através de oxigênio, com grandes substituições isomórficas de alumínio por silício nos tetraedros (SANTOS, 1989).

As cloritas possuem camadas alternadas de mica, uma camada de gibsitita, uma camada de silicato, e outra de brucita (hidróxido de magnésio) (SANTOS, 1989). Este é um nome usado para indicar silicatos de coloração esverdeada e não chegam a apresentar grande aplicação industrial (PEREIRA, 2008).

As vermiculitas apresentam estrutura parecida com a da clorita e da montmorilonita, possuindo unidades de silicato, mas com deficiência de carga negativa por conta das substituições na camada tetraédrica (SANTOS, 1989). São silicatos de alumínio e magnésio altamente hidratado, podendo conter cálcio e níquel em sua estrutura (PEREIRA, 2008).

As montmorilonitas, também chamadas de esmectitas, são constituídas por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, representada pela Figura 2b, unidas por oxigênios comuns entre si, sendo que são estruturas do tipo 2:1. Ela possui em suas variações os minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e a illita; e sua granulometria varia de 2 a 0,1 micrômetro, em formato de placas l

amelares empilhadas através de forças de baixa intensidade ou por forças de Van der Waals (COELHO *et al.*, 2006; GARNICA *et al.*, 2018; SANTOS, 1989).

As argilas, como no caso das esmectitas, devido à composição que apresentam moléculas polares, como a água, permitem que sejam minerais hidratados, de forma que esta hidratação esteja presente em seu espaço interlamelar, ou seja, no espaço entre as camadas, fazendo com que ao estar muito hidratada ela aumente consideravelmente de volume (SANTOS, 1989).

Além de possuírem moléculas polares, neste grupo também podem acontecer substituições isomórficas em porcentagens moderadas, como cerca de 15% do alumínio (Al^{3+}) pelo silício no tetraedro ou até mesmo pelo magnésio (Mg^{2+}) no octaedro, causando desbalanceamentos nas cargas iônicas da estrutura, e justamente por conta de sua interessante estrutura que permite estas substituições, trazendo consigo uma alta capacidade de troca catiônica (LOPEZ-GALINDO *et al.*, 2007; REDKO, 2022).

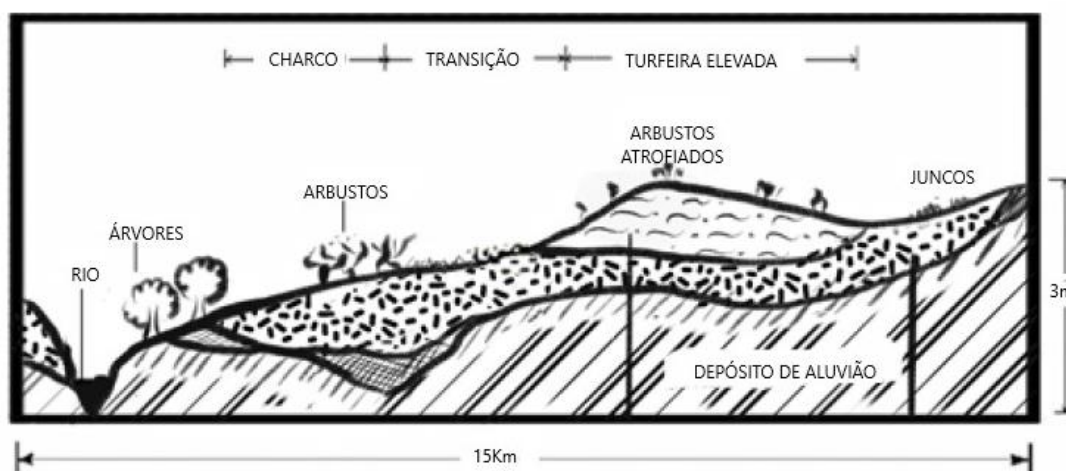
3.2 TURFAS

A decomposição de vegetais em materiais argilo-arenosos resulta em um material natural denominado turfa. A turfa é um composto mineral orgânico, produto da decomposição incompleta de plantas em ambientes muito úmidos, como prados de rios, regiões lacustres e planícies costeiras. Por conta de transformações físicas e microbiológicas, ela é formada em profundidades de até meio metro no solo, que é onde possui alta atividade de bactérias aeróbias e fungos (SILVA, *et al.*, 2019).

As turfeiras podem surgir de dois modos:

- Por uma constante inundação em terras baixas que são chamadas de vales e formação de lagoas ribeirinhas, somando-se ao acúmulo de folhas plantas mortas, galhos, entre outros. A baixa drenagem de água destas regiões causa o avanço na deposição de camadas deste material orgânico. Estas ações causam um uma diminuição na decomposição do material, e um crescimento grande de musgos resultando nas turfás (FERNANDES, 2007), conforme ilustrado na Figura 7.

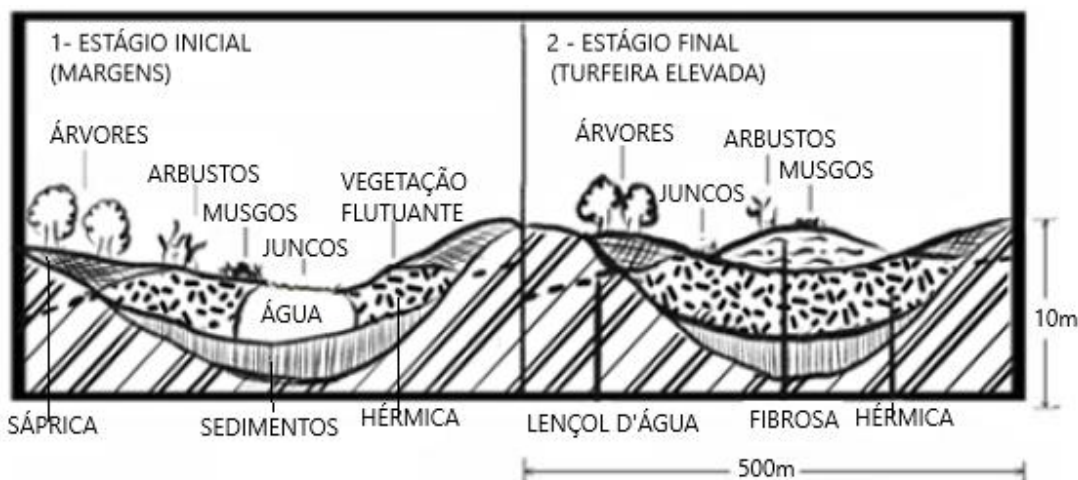
Figura 7 – Formação de turfeiras em áreas de inundação



Fonte: Adaptado de FERNANDES (2007, p.13)

- Pequenas lagoas e lagos presentes em depressões acabam sendo preenchidos por matéria orgânica morta. Isto começa com o avanço da vegetação das margens da depressão para o centro. Chegando a cobrir os lagos com plantas aquáticas. Enquanto que outras plantas tendem a buscar regiões mais estáveis como as bordas da água. Com o passar do tempo toda a superfície do lago é coberta com este material orgânico morto, de forma que ele seja preenchido completamente, conforme apresentado na Figura 8 (FERNANDES, 2007).

Figura 8 – Processo de formação de turfeiras em lagoas



Fonte: Adaptado de FERNANDES (2007, p.13)

Com isso, pode-se dizer que argilas turfosas são argilas ricas em matéria orgânica, que crescem por emergir ou sobrenadar na água, provenientes de terrenos com vegetação em regiões alagadas. Este alto teor de matéria orgânica faz com que o material tenha alta perda ao fogo (ROVERI *et al.*, 2011).

Estas argilas turfosas apresentam variações de cores, pois está relacionado com o nível da deterioração da matéria orgânica, de desintegração mecânica das fibras e até da presença de sedimentos (FRANCHI, 2000).

Segundo Santos (1989), a matéria orgânica presente nas argilas pode lhes conferir um caráter plástico, visto que os ácidos húmicos agem como colóides protetores hidrofílicos das partículas de argilominerais, entretanto a argila turfosa em estudo, oriunda da região de Poços de Caldas - MG, não apresenta plasticidade por conta de outro fator, o que pode ser explicado pelo alto teor de quartzo, além de conter diversos tipos de álcalis em sua composição (MAESTRELLI *et al.*, 2013).

Existe uma classificação de acordo com as principais características das turfás, determinada segundo o sistema da Sociedade Internacional de Turfa, apresentada no Tabela 1 (FERNANDES, 2007):

Tabela 1 – Tipos de turfas

Tipos de Turfa	Grau de Decomposição	Coloração	Origem
Turfa Fibrosa ou leve	Baixo	Marrom Avermelhado	2/3 de fibras vegetais reconhecíveis. Ambientes ácido e camadas superficiais derivadas de musgos.
Turfa decomposta ou escura	Intermediário	Marrom a preto	1/3 a 2/3 de suas fibras reconhecíveis provindas de gramas arbustos, plantas aquáticas.
Turfa sáprica ou preta	Alto	Muito escuro	1/3 de suas fibras reconhecíveis, pode ser gelatinosa, originada das turfas citadas anteriormente, ou também de fundo de lagos rasos, plantas aquáticas e algas. Encontradas em até dois metros.

Fonte: Adaptado de FERNANDES (2007).

3.3 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS ARGILAS

3.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Refere-se à medida da capacidade na qual determinados aluminossilicatos possuem de adsorver e respectivamente trocar íons. Geralmente, esta troca feita pelos cátions, assim como o poder que eles possuem de realizá-la, está diretamente relacionado a sua carga e também aos tamanhos de seus íons presentes em solução.

A capacidade de troca catiônica (CTC) se dá pelo fato de terem acontecido substituições isomórficas nas folhas, tanto de octaedros quanto de tetraedros, ou também nas ligações químicas quebradas nas arestas das partículas. Esta é uma propriedade fundamental dos argilominerais, inclusive quando se fala de adsorção,

pois são importantes para a troca de íons durante este processo (BERTAGNOLLI, 2010).

Estudos vêm sendo conduzidos para determinar a capacidade de adsorção, visando empregar trocas com azul de metileno, com complexos de cobre e também pelo tradicional método, com sais quaternários de amônio, como o próprio acetato de amônio. Para escolher a técnica mais adequada, é necessário saber a faixa de CTC dos cátions que existem no espaço interlamelar e das camadas dos argilominerais (BERTAGNOLLI, 2010).

3.3.2 Organofilização

As argilas organofílicas, segundo Paiva *et al.* (2008), são matérias primas que possuem moléculas orgânicas intercaladas nas suas camadas estruturais, inseridas por meio de processos como através da expansão dos planos d (001) da argila, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílicas. Esta expansão pode ser feita através de técnicas como, a troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos entre outras.

A inserção destas moléculas orgânicas não é feita de forma aleatória no material, sendo limitada pelos seus cátions, já presentes no mineral, ou seja, pela capacidade de troca catiônica. Esta inserção, não altera apenas a estrutura química do material em si, como também aumenta o espaçamento basal entre as lamelas, sendo que existem estudos comprovando que este espaçamento basal aumenta cerca de 13,6 Å para 17,6 Å quando ativadas com sais de alquilamônio (COELHO; *et al.*, 2006; MORAES *et al.*, 2017; KAKEGAWA E OGAWA, 2002).

Esse processo de organofilização ocorre por meio de trocas catiônicas dentro das lamelas, ou se das ja, estruturas em camadas. Essa substituição pode ser feita em um cátion, por um tensoativos catiônico, como por exemplo o sal quaternário de alquilamônio, que é um dos tensoativos mais utilizados no processo de argilas ativadas. As aplicações destas argilas variam de acordo com suas propriedades, podendo ser empregadas como adsorventes, agentes de controle reológico, tintas, graxas, cosméticos, entre outros (MORAES *et al.*, 2017).

Para a preparação das argilas organofílicas, os minerais devem possuir características específicas, tal como alta CTC e também uma área superficial bastante elevada (COELHO *et al.*, 2006).

As argilas que possuem as melhores propriedades para serem utilizadas como organofílicas são as esmectitas, por conta de suas pequenas dimensões de cristal, alta CTC e pela capacidade de inchamento quando em contato com água, que garantem que a intercalação de compostos orgânicos utilizados em sínteses seja rápida e completa (PAIVA *et al.*, 2008).

Para que seja possível tornar uma argila organofílica, é necessário a utilização de surfactantes neste processo. Os tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são substâncias extremamente importantes na indústria química. Isso por conta da característica de possuir tanto afinidade por água quanto por óleo, podendo assim participar dos dois meios. Eles são utilizados como conciliadores das fases imiscíveis, por isso são tão encontrados nos produtos oriundos de processos químicos, como por exemplo em fármacos, detergentes, cosméticos, entre outros (GARNICA *et al.*, 2018).

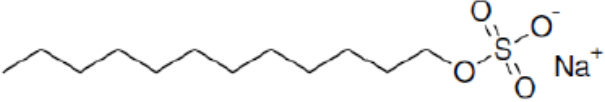
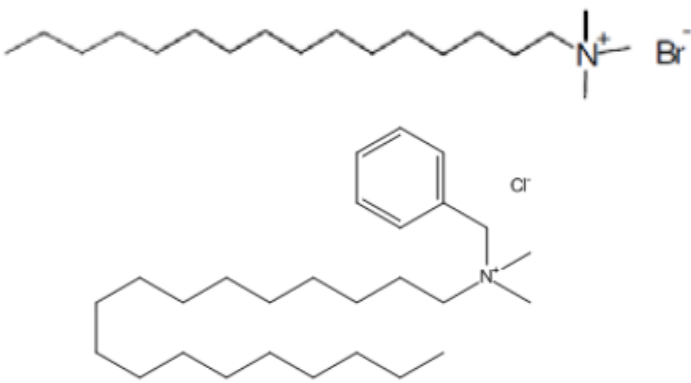
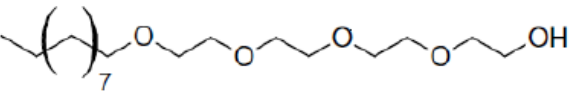
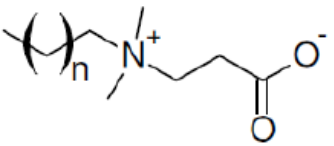
Os surfactantes são constituídos por moléculas orgânicas anfifílicas, ou seja, por moléculas que apresentam grupos polares e apolares presentes na mesma molécula, possuindo caráter hidrofóbico ou hidrofílico (GARNICA *et al.*, 2018).

Estes reagentes são classificados conforme a natureza dos grupos hidrofílicos, podendo ser aniônico, catiônico, não-iônico e Zwitteriônico.

- Aniônicos - possuem na parte hidrofílica de sua molécula um grupo carregado negativamente.
- Catiônicos - apresentam sua parte hidrofílica constituída por um grupo carregado positivamente.
- Não-iônico - tem em sua estrutura uma parte polar, a qual interage fortemente com a água, principalmente por meio de ligações de hidrogênio.
- Zwitteriônico - tem em sua estrutura grupamentos com características tanto ácidas quanto básicas, apresentando tanto comportamento aniônico quanto catiônico, dependendo do pH do meio.

Na Tabela 2 podem ser vistos exemplos de surfactantes (SILVA, 2010).

Tabela 2 – Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico

Surfactante	Estrutura	Classificação
Dodecil Sulfato de Sódio		Aniônico
Brometo de cetil trimetil amônio e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio		Catiônico
Mono-n-dodecil éter-tetra etilenoglicol		Não-iônico
Propionato de N-alquil-N3N dimetil-B-amônio		Zwitteriônico

Fonte: Adaptado de SILVA (2010)

A utilização do etilenoglicol nas argilas garante a identificação de argilominerais expansivos. Este processo de expansão é feito através da solvatação na lâmina seca ao ar, em ambiente fechado, sequencialmente esta lâmina é exposta a vapores deste reagente, de forma que este procedimento permite a penetração do etilenoglicol nos espaços interlamelares, expandindo o material (MORENO, 2012).

Diversas Montmorillonitas, principalmente as esmectitas, ao serem saturadas com sódio expandem a distâncias interplanares basais, ou seja, as camadas individuais 2:1 se dissociam e se dispersam completamente. Nas amostras naturais

de esmectitas, encontram-se espaçamentos (001) entre 12 Å a 15 Å, e ao serem ativadas com etilenoglicol este valor incrementa para 17 Å (MORENO, 2012).

3.3.3 Geoterapia

A geoterapia é um método terapêutico, no qual utiliza-se da ação da terra como um agente de tratamento, tendo sido utilizada como uma prática auxiliar e até complementar, de cuidados medicinais, há vários anos. Ela ajuda também na prevenção de disfunções biológicas (NARDI *et al.*, 2019)

Para que seja possível acontecer a ação deste material na pele, existem alguns fatores que permitem este processo. A oleosidade natural da pele é um destes fatores, haja visto que a membrana lipoproteica e plasmática, em conjunto com veículos como a água ou proteínas sejam integrados ao meio celular de forma mais fácil. Outro importante fator é aumentar o efeito da argila, através de fitoterápicos, com princípios ativos em água (EURICH, 2014).

Quando a argila quente entra em contato com a pele, provoca a excreção das toxinas, pois possui a capacidade de aumentar a transpiração da pele, promovendo assim a dilatação dos poros e causando a secreção sebácea, junto com toxinas presentes no meio (MORAES *et al.*, 2017).

Todas essas ações são possíveis por conta dos ativos presentes nas argilas, sendo que estes ativos podem ser tanto pelos minerais que estão presentes no meio, como também por diferentes elementos químicos que podem estar em sua composição. Um bom exemplo é a caulinita, que possui, ação anti-inflamatória, ou a sílica, que possui capacidade de reabsorver metais pesados (GUISONI *et al.*, 2018).

Na Tabela 3 estão apresentadas algumas argilas, bem como suas composições, efeitos e aplicações, onde é possível compreender melhor os benefícios ligados à geoterapia.

Tabela 3 - Tipos e funções das argilas

TIPO	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	OLIGOELEMENTO	EFEITOS NA PELE	USO NA ESTÉTICA
Branca (caulim)	Quartzo e Caulinita	Alumínio Silício	Facilita na circulação sanguínea	Revitalizante Clareadora
Verde ou acinzentada (montmorilonita)	Quartzo Esmectita Illita Caulinita	Óxido de Ferro Silício zinco	Desinfiltro o interstício celular	Desintoxicante Adstringente Cicatrizante Pele acneica e celulite
Vermelha	Quartzo Esmectita Illita Caulinita	Óxido de Ferro Cobre	Regula a microcirculação	Corporal: Tensora Fácil: Efeito Tensor e estimula a circulação sanguínea e linfática
Rosa	Quartzo Esmectita Illita Caulinita	Alumínio Óxido de Ferro Cobre	Facilita na circulação sanguínea, regula e microcirculação	Calmante Peles secas e Sensíveis Purificante
Preta ou lamaneira (fangoterapia)	Montmorilonita Caulinita Mica	Silício Alumínio Titânio	Ativador da circulação, além de contribui com a renovação celular	Anti-inflamatório e desintoxicante
Amarela	Montmorilonita Caulinita Mica	Silício Potássio	Nutrição e reconstrução celular	Purificante Regeneradora
Roxa	Montmorilonita Caulinita Mica	Magnésio	Estimulante da síntese do colágeno	Facial: Efeito Tensor e nutritiva Corporal: Desintoxicante e estimula e redução de medidas

Fonte: Adaptado de AMORIM (2015).

Apesar de todos estes excelentes efeitos, é importante salientar que existem alguns elementos que são como contaminantes do meio, e podem fazer mal a saúde

do ser humano, por isso é necessário que exista um controle de segurança química para os componentes presentes nas argilas. De forma que precisam estar dentro de vários padrões requisitados por órgãos de saúde, como textura, e concentrações permitidas de determinados elementos químicos (LOPÉZ-GALINDO *et al.*, 2007).

Levando em consideração estes protocolos a serem seguidos para que as argilas possam ser utilizadas na geoterapia, apresenta-se a Tabela 4, onde podem ser observados percentuais de composições químicas que são permitidas em cosméticos.

Tabela 4 - Percentuais químicos encontrados em montomorilonita

	Montmorillonita (%)	Varição Permitida (%)
SiO_2	51,14	51,2-65
Al_2O_3	19,76	15,2-34
MgO	3,22	0,1-7,4
Fe_2O_3	0,83	0-13,6
FeO	-	0-1,61
CaO	1,62	0-4,2
Na_2O	0,11	0-3,7
K_2O	0,04	0-1,8
TiO_2	-	0-2,9
Mn_2O_3	-	-
MnO	-	-
Li_2O	-	-
F	-	-
H_2O^+	7,99	7,22-10,5
H_2O^-	14,81	6,8-17,9

Fonte: Adaptado de LÓPEZ-GALINDO *et al.* (2007)

Uma das maiores vantagens em se utilizar argilas para diversos tratamentos em geoterapia, é o fato de que mesmo possuindo diversos oligoelementos, que são minerais com diversas propriedades, nota-se que não apresentam efeitos colaterais no processo, ou até mesmo reações alérgicas, desde que usados dentro dos padrões que não excedam os percentuais permitidos (NARDI *et al.*, 2019)

Desta forma, as aplicações com argilas são inúmeras, e por se tratar de um campo cada vez mais estudado, estas práticas têm aumentado diariamente. Pelo fato de não ser aplicado como um tratamento invasivo, têm sido cada vez mais aceito no mundo dos cosméticos (GUISONI *et al.*, 2018).

Os métodos de aplicação são muito variáveis, contudo, evidencia-se alguns deles na Tabela 5.

Tabela 5 – Métodos de aplicações de argila

Aplicações	Posologia
Banhos de Argila	Argila misturada em água ou chás, é feito de forma rápida com necessidade de agasalhar-se em seguida para atingir um aquecimento curativo.
Bandagens	Envolve-se o corpo com argila e em seguida recobre-se por algo que gere calor.
Cataplasmas	Massas espessas de argilas são colocadas diretamente sobre a área de tratamento.
Compressas	Umedece-se um pano em uma pasta fluida de argila e água e coloca-se sobre o local de tratamento, em seguida cobre-se a região com um pano seco

Fonte: Adaptado de EURICH *et al.* (2014)

Existem ainda outros métodos, bastante diversos, que são utilizados na geoterapia para tratamento medicinais (EURICH *et al.*, 2014).

As argilas têm sido aplicadas em tratamentos para acne, pois possuem a capacidade de amenizar a oleosidade da pele, assim como ação de limpeza profunda, ação tonificante, adstringente. São também aplicadas no tratamento de sardas, conseguindo fazer um peeling químico na pele, atuando como clareador e despigmentador. Outros estudos dizem ainda que argilas podem ser aplicadas em pacientes que passaram por cirurgias, e ao fazer uma combinação dos tipos de argilas, pode-se acelerar a cicatrização, aliviar dores e evitar processos inflamatórios. Outra aplicação é em maquiagens naturais, pois além de embelezar, tratam a pele,

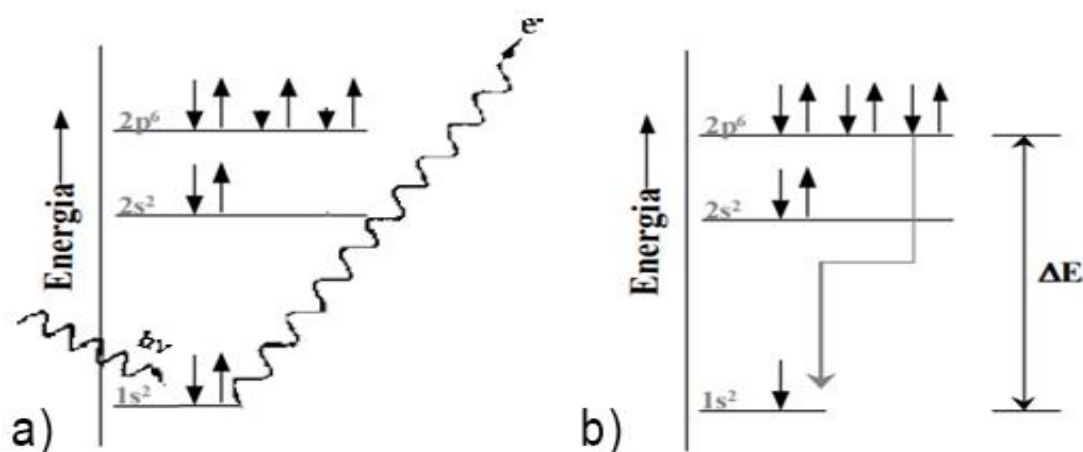
sem efeitos colaterais como alergias e também com um maior prazo de validade, por se tratar de um material natural (GUISONI *et al.*, 2018).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios x pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Ao submeter um átomo a um processo de irradiação através de uma fonte de raios X, acontece a ejeção de um elétron de camadas mais internas, sendo chamado de efeito fotoelétrico, demonstrado na Figura 9 (a).

Figura 9 – Representação dos fundamentos da Espectroscopia



Fonte: Adaptado de Nagata *et al.* (2001, p.532)

Legenda: a) Efeito Fotoelétrico

b) Emissão de raios X provenientes de transições eletrônicas subsequentes

Buscando a estabilização desta forma excitada, os elétrons das camadas mais externas deslocam-se para as vacâncias geradas, fazendo com que haja liberação de energia (ΔE) existente nos dois níveis de energia envolvidos. Conforme apresentado na Figura 9 (b). A radiação emitida pelo salto dos elétrons é característica de cada elemento químico, desta forma, e energia de radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação do elemento analisado. E como a intensidade de radiação emitida é diretamente proporcional à concentração do elemento, esta técnica também oferece informações de fins semi-quantitativos (NAGATA *et al.*, 2001).

3.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica muito útil para estudos de argilas organofílicas, visto que fornece diversas informações detalhadas a respeito da estrutura interlamelar e da fase de surfactante entre os espaçamentos basais da argila (PAIVA *et al.*, 2008).

A radiação no infravermelho (IR) refere-se à parte entre a região do visível e das micro-ondas no espectro eletromagnético. A parte que possui maior utilidade se encontra entre as faixas de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , pois estas são as regiões nas quais mais aparecem as bandas de compostos orgânicos. Os espectros são característicos de cada molécula como um todo, contudo cada conjunto de átomos podem dar origem a bandas que normalmente ocorrem na mesma frequência, de forma independente da estrutura molecular.

A Tabela 6 apresenta as diversas faixas de comprimento de onda atribuídos aos grupos funcionais existentes nas matérias orgânicas.

Tabela 6 – Atribuições das bandas de absorção de Infravermelho da Matéria Orgânica

Faixa de Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais
3400 – 3300	Estiramento axial de O–H de álcoois e/ou de fenóis e/ou de ácidos carboxílicos e N–H em ligação de hidrogênio intermolecular
2940 – 2840	Estiramento axial simétrico e assimétrico de C–H alifáticos
1725 – 1720	Estiramento axial de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas
1660 – 1630	Estiramento axial de C=O de amidas (banda de amida I), C=O de quinonas e/ou C=O ligados ao hidrogênio de cetonas conjugadas
1630 – 1600	Estiramento axial de C=C do anel aromático, estiramento axial de C=O ligados ao H de cetonas fortemente conjugadas
1600 – 1580	Estiramento axial simétrico de COO ⁻
1590 – 1520	Deformação angular de N–H de amidas (banda de amida II) e estiramento axial de C=N
1500 – 1400	Estiramento axial de C=C do anel aromático
1400 – 1380	Estiramento axial de C–O de OH fenólico e deformação angular de O–H de fenóis, deformação angular simétrica e assimétrica de C–H, estiramento assimétrico de COO ⁻
1280 – 1220	Estiramento axial de C–O e deformação angular de O–H de ácidos, estiramento C–O de aril-éteres, ésteres e fenóis
1170 – 950	Estiramento axial de C–O de estruturas do tipo polissacarídeo, estiramento axial de Si–O (impurezas do tipo silicato)

Fonte: Adaptado de FERNANDES (2007).

São exatamente essas bandas que fazem com que seja possível a obtenção de informações referentes à estrutura da molécula, por conta da análise do espectro juntamente com consultas a tabelas. O Espectro Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) tem-se desenvolvido, trazendo consigo diversos bons recursos sobre

estes instrumentos, como análises mais rápidas, dados digitais, facilidade de manipulação dos dados, entre outros. Neste método a radiação que possui todos os comprimentos de onda, é separada por dois feixes, sendo um fixo e o outro móvel, assim a transformada de Fourier em posições seguidas do espelho traz consigo a origem ao espectro de infravermelho (SILVA, 2010).

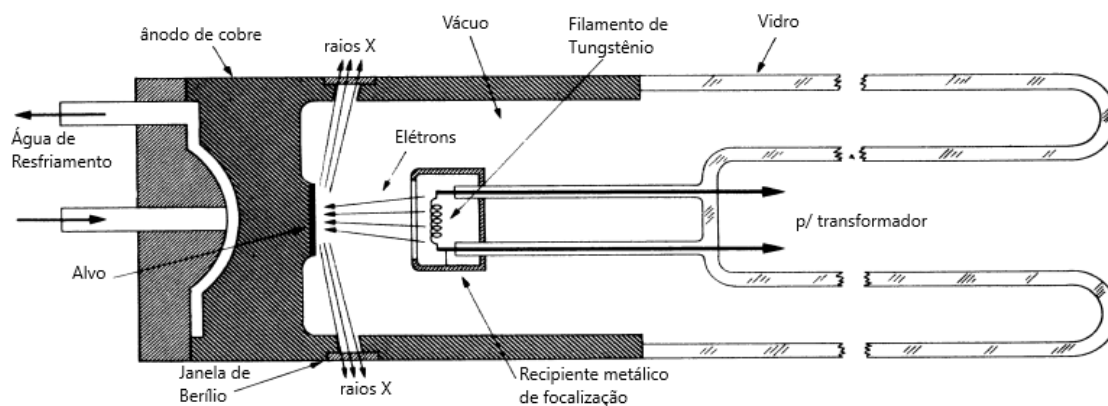
3.4.3 Difração de raios X (DRX)

Esta técnica é muito utilizada em materiais cerâmicos para determinação de fases cristalinas. Isto acontece porque na grande maioria dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos que são separados entre si por distâncias com mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS *et al.*, 2002).

O DRX ocorre de forma que um feixe de raios X seja incidido sobre a amostra, que por sua vez difrata em duas direções que correspondem à reflexão do plano e ao prolongamento do feixe de elétrons. A difração é tanto uma consequência dos tipos de átomos presentes como também das suas posições dentro das células unitárias. Todos os minerais possuem uma característica comum na imperfeição na ordem do cristal, por conta do seu tamanho de partícula ser pequeno (BALDUINO, 2016).

Os Raios X são produzidos através de um tubo de vidro com vácuo como pode ser observado na Figura 10, e dentro deste tubo de vidro existe um filamento de tungstênio (cátodo), que sofre uma diferença de potencial gerando uma corrente de elétrons acelerados que estão na direção do ânodo metálico, podendo ser de Cromo, Ferro, Cobre e Cobalto. Esse bombardeamento de elétrons causa a emissão da radiação X pelo ânodo (BALDUINO, 2016).

Figura 10 - Representação de um tubo de Raios X



Fonte: Adaptado de Cullity (1956, p.18)

Para calcular o valor do espaçamento interplanar (d_{khl}) é utilizada a aplicação da lei de Bragg, apresentada na Equação 1, sendo a comprimento da onda (λ) dos raios x conhecido e o valor do ângulo de difração (θ) medido como 2θ no aparelho. Esses valores são conhecidos para diversos minerais, sendo comparados aos valores da análise para definir quais são os minerais em questão (POZO; CARRETERO, 2007).

$$n\lambda = 2d_{khl} \text{sen}\theta \quad (1)$$

Em que:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância Interplanar

θ : ângulo de difração

Este método destaca-se por suas particularidades de simplicidade, rapidez e confiabilidade nos resultados obtidos, uma vez que o perfil de difração é característico em cada fase cristalina (ALBERS *et al.*, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

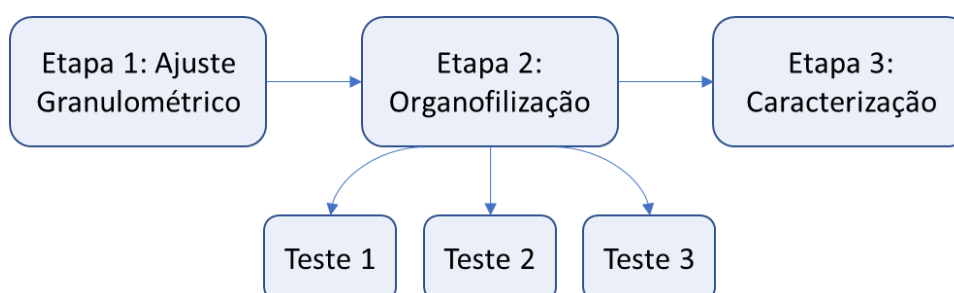
O material utilizado nesta pesquisa foi uma argila turfosa, rejeito proveniente de uma mineração na região de Poços de Caldas, MG. Estudo de CARVALHO (2019) foi utilizado para comparação e análise de resultados, já que foi realizada a caracterização desta argila, com comparações de uma amostra de argila termal já comercializada, em que se pode perceber que a argila turfosa pode sim ser comercializada, levando em consideração a similaridade nas propriedades das amostras.

Para procedimento de organofilização da argila foi utilizado o etilenoglicol concentrado com PM 62,07 e para conseguir iniciar o processo de decantação da argila em solução de etilenoglicol foi utilizado Ácido Clorídrico a 2M.

4.2 MÉTODOS

Para o melhor desenvolvimento deste trabalho, foi necessário dividi-lo em 3 etapas, sendo elas representadas na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma empregado na metodologia proposta.



Fonte: do Autor

- **Etapa 1** - A argila turfosa foi moída em um moinho periquito em ciclos de 10 min, e em seguida transferida para uma peneira de 170 mesh (abertura de 0,088 mm), com vibração ativada, até que o material seco passasse na peneira. Os resquícios não passantes foram retornados para o moinho e o processo foi repetido até que todo material tivesse sido peneirado.

- **Etapa 2** - Buscando encontrar um método de organofilização que fosse tanto efetivo, como também pudesse ser utilizado em uma escala maior, foram realizados 3 testes diferentes, sempre com adaptações ao primeiro de forma que se obtivesse sucesso neste procedimento.

Teste 1: Fez-se adaptações ao método de Inchamento de Foster utilizado por Garnica *et al.* (2018), pois a intenção deste trabalho é utilizar o etilenoglicol e também realizar o experimento para escalas maiores, ainda sim laboratorial, mas em volume um pouco maior que o volume indicado pelo autor. Desta forma, foi então adicionado em uma proveta de 1000 ml, 100 g de argila e 500 ml de etilenoglicol. Esta solução foi deixada em repouso durante 24h. Após este tempo, mede-se o inchamento da argila, através da diferença da altura ocupada pela argila no início e em seguida, no fim do tempo de residência. Em seguida deve-se agitá-la e, após mais 24 h, mede-se novamente o possível inchamento, conforme descrito anteriormente. Durante a execução desse teste, as partículas de argila formaram algo parecido com uma emulsão, não sendo possível medir o inchamento, pois a argila ficou em total suspensão na solução, conforme Figura 12.

Figura 12 – Resultado do Teste 1



Fonte: do Autor

Para tentar buscar um meio de separação desta solução, inicialmente ela foi deixada em repouso por mais 48 h. Apesar do longo tempo em repouso, não foi observada a separação dos materiais; após isso filtrou-se o material, mas como as partículas estavam muito finas elas apenas entupiam o papel de filtro impedindo a filtração, conforme Figura 13.

Figura 13 - Filtração



Fonte: do Autor

Após passar por todas estas tentativas ineficazes de separação, começou-se a desenvolver o teste 2 em paralelo. Enquanto isso, continuou-se buscando alternativas de separação deste material. Garnica *et al.* (2018), também indicou em sua pesquisa a utilização de ácido clorídrico (HCl, 2M) para separar a argila de surfactantes não-iônicos. Foram então adicionadas 5 gotas do ácido na solução, agitou-se com um bastão de vidro de forma que o ácido ficasse bem homogêneo na solução. Em seguida deixou o sistema em repouso por mais 24h a fim não de utilizar a argila para caracterização, mas sim um modelo piloto para encontrar uma forma

efetiva de separação deste material, visto que o contato da argila com o surfactante já havia ultrapassado muito tempo.

Teste 2: Como observou-se no teste 1 a dificuldade de separação de argila com o etilenoglicol, foi desenvolvido um novo aparato, desta vez por meio de difusão do etilenoglicol, de modo a solucionar o problema da não separação. O aparato foi montado com um pote com tampa de rosca; dentro ele foi colocada uma peneira de forma que ficasse em suspensão e não houvesse contato com o etilenoglicol que estaria na parte inferior do pote. A argila foi colocada na peneira, mas em cima de um papel toalha bem fino, de modo que facilitasse a passagem do etilenoglicol, mas não deixasse a argila cair no líquido. Este aparato está representado na Figura 14.

Figura 14 – Aparato para Difusão

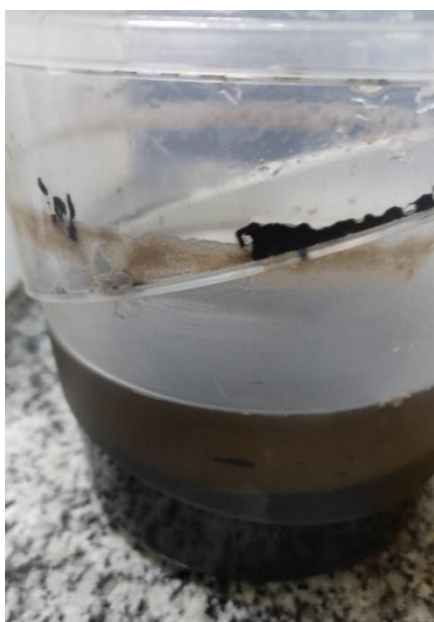


Fonte: do Autor

Cada batelada de experimento ficava 48h e então a argila era trocada por outra. Mas à medida em que os testes foram sendo feitos, não foi possível notar qualquer vestígio de etilenoglicol na tampa do pote, o que era um sinal de que um material poderia não estar difundindo com a argila. Como forma de tentar comprovar esta teoria, foi realizado uma análise de FTIR da argila sem ativação e a ativada por difusão. Como os gráficos ficaram idênticos, não foi possível comprovar que este método estaria sendo efetivo. Assim, buscou-se desenvolver um outro teste com todos os aprendizados de erros anteriores.

Teste 3: Ao final do procedimento realizado no teste 1 obteve-se sucesso com a separação dos componentes, este teste foi baseado no fato de que a argila sem contato com etilenoglicol não apresentou muita eficácia, já em contato a interação foi tão grande que foi até necessário abaixar o pH para 5 para que houvesse separação. Assim foi feito, utilizando-se 280 gramas de argilas para 1 litro de etilenoglicol. A solução foi agitada para garantir que houvesse interação em todo o meio. O sistema ficou-se em repouso por 24 h em seguida adicionou-se 10 gotas de HCl e agitou-se novamente para garantir que o HCl se misturasse na solução. E assim ficou por mais 24h. Pode-se ver a eficiência de separação pela Figura 15.

Figura 15 – Teste 3



Fonte: do Autor

A remoção do etilenoglicol foi feita por meio de uma proveta para que esta removesse apenas o líquido presente na superfície, não causando uma nova mistura dos materiais ali presentes. Ao final da remoção do líquido, sobrou apenas uma argila pastosa, que foi levada para a estufa a 60°C por 24 h, conforme Figura 16. Então esta foi desagregada em almofariz até que fosse possível sua passagem na peneira de malha 170 mesh.

Figura 16 – Argila após secar em estufa



Fonte: do Autor

Foi feita uma filtração com o etilenoglicol restante com intuito de tentar remover algum resquício de argila do meio, contudo não houve quase nenhuma argila presente no papel de filtro, como representado na Figura 17.

Figura 17 – Resultado filtração



Fonte: do Autor

- **Etapa 3 – Caracterização**

Capacidade de Troca Catiônica - A análise foi feita pelo método de adsorção de azul de metileno pela técnica da mancha. No qual é feito, basicamente pelo processo de titulação, com uma bureta graduada. Com uma solução de água destilada, argila e na bureta o azul de metileno. Este ultimo é inserido na solução que está sob agitação

constante. E após adicionar uma certa quantidade de corante, retira-se uma amostra da solução, que é pingada no papel de filtro circular, se a após a difusão no papel a mancha apresentar um contorno azulado ou esverdeado, significa que há excesso de corante, com isso o ponto de viragem da titulação foi alcançado. Em caso negativo, repete-se o processo até atingir-se o contorno azulado (VALE, 2020).

A análise foi realizada por um laboratório parceiro, o Centro de Serviços de Materiais Cerâmicos em São Carlos, e feito sem o acompanhamento do autor deste estudo.

O cálculo foi feito com base na concentração de azul de metileno (C), o peso do solo seco (P) e o volume gasto de azul de metileno (V), como na equação (2)

$$CTC = \frac{V.C.100}{P} \quad (2)$$

Análise de pH - O pH das amostras foi aferido através dos seguintes procedimentos: A amostra teve sua massa aferida em balança analítica (5 g), sendo adicionado 25 ml de água destilada. Em seguida, a solução foi transferida para um béquer, onde ficou em processo de agitação por 1 hora até a medição do pH em equipamento Medidor de Bancada Digital PA-210

Fluorescência de Raios X - A análise foi feita com uma pastilha fundida de tetraborato de lítio e perda ao fogo à 1000°C. A análise foi realizada pelo Centro de Serviços de Materiais Cerâmicos em São Carlos. A amostra sem ativação foi fundida em matriz de Borato e foram analisados quantitativamente os elementos maiores.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - Para identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na amostra foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em espectrômetro da Agilent Technologies, (Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer), acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), na região do infravermelho médio entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} no LABMAT, no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas. As amostras foram analisadas pela técnica da pastilha, na qual a amostra em pó é misturada em 10% de

Brometo de Potássio em seguida prensada na prensa hidráulica, e então analisadas no espectrofotômetro.

Difração de Raios X - Foi utilizado o método do pó, que é um dos mais utilizados na aplicação de difração de raios X para a identificação de substâncias minerais na amostra sem ativação. Para realizar a análise por difração, as amostras foram desagregadas em almofariz, com água, utilizando um pistilo revestido de borracha, assim garantindo que os cristais não se fragmentassem. As análises foram realizadas pelo Centro de Serviços de Materiais Cerâmicos em São Carlos, utilizando um difratômetro de raios X, modelo Rigaku Rotaflex, RU200B, com as medidas sendo realizadas com ânodo de cobre, velocidade do goniômetro de 1°/minuto, $\lambda=1,5418$, com passo de 0,01/segundo e varredura de baixo ângulo, de 5° a 15° e varredura completa, de 5° a 60° (2 theta). Foram utilizados os softwares High XPERT Plus e SearchMatch Crystallographica para interpretação dos resultados obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MEDIDA DA ADSORÇÃO POR TROCA DE CÁTIONS

A Tabela 7 apresenta os valores de capacidade de troca catiônica para as duas amostras.

Tabela 7 – Capacidade de Troca Catiônica

Amostra	CTC
	[meq/100g]
Argila sem ativação	2,4
Argila ativada	2,4

Fonte: Do Autor

Ao observar os valores apresentados acima, nota-se que não houve nenhuma alteração desta propriedade para com a argila que passou pela organofilização. Estes valores estão consideravelmente baixos quando relacionados com estudos de CTC em argilas esmectitas cujos valores típicos estão em uma faixa de 80-150 meq/100g e para as caulinitas entre 3-15 meq/100g (LUCENA *et al.*, 2013). Este valor baixo pode ser explicado pela matéria orgânica na amostra. Pois, segundo RONQUIM (2010), a matéria orgânica presente em solos, pode representar em até 80% da capacidade de troca catiônica deste material. Um solo rico em matéria orgânica apresenta altos valores de CTC, mas solos ácidos apresentam baixos valores. Ao comparar este mesmo estudo para com a argila sem ativação de Carvalho (2019), onde o resultado para a CTC desta mesma argila foi maior com valor de 96 meq/100g. Confirmando o fato de que esta amostra por ser uma turfa, pode ter sofrido decomposição da sua matéria orgânica, levando em consideração o tempo entre as duas análises na mesma amostra.

5.2 MEDIDA DE ACIDEZ

A Tabela 8 apresenta os valores de pH a argila, antes e depois da organofilização.

Tabela 8 – Análise de pH

Amostra	pH
Argila sem ativação	3,89
Argila ativada	3,89

Fonte: Do Autor

É possível notar que os valores não sofreram alteração antes e depois do processo, mesmo com adição de HCl a 2M, que em quantidade muito baixa em relação ao volume total da solução, não foi capaz de alterar este valor. O pH cutâneo da pele é considerado ácido com valores de 5,5 para mulheres e de 5 para os homens, podendo também ser chamado de 'proteção ácida da camada' (MELO; CAMPOS, 2016).

Ácidos utilizados na pele como peeling químicos, reduzem a coesão entre as células, promovendo esfoliação da superfície e acelerando a renovação celular da pele. Esta alteração no pH rompe as ligações de queratina, desobstruindo os folículos pilo-sebáceos, facilitando a permeabilidade da pele. Melhorando assim a textura, tornando-a mais lisa, clara e reduzindo rugas superficiais (PINTO *et al.*, 2011)

5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 9 apresenta os elementos identificados através de análise por FRX, os valores apresentados estão representados em percentuais. Esta análise foi feita, não como objetivo de caracterização para o estudo da organofilização, mas sim para poder compreender quais elementos estão presentes na amostra, todavia que eles não sofrerão grandes mudanças após a ativação. Sendo assim foi realizado apenas análise na amostra sem ativação.

Fazendo uma comparação dos elementos presentes na amostra turfosa com a norma ditada pela ANVISA, RDC n°083, não existe nenhuma substância que seja imprópria para utilização em cosméticos. Analisando a tabela é possível perceber a alta concentração de SiO₂ assim como Al₂O₃. O primeiro componente citado é responsável pela constituição dos tecidos cutâneos e defesa dos tecidos conjuntivos, além de ter efeito hidratante na pele e reduzir inflamações, atuando também na elasticidade da pele. Já o Al₂O₃ age contra a falta de tonicidade, possui ação cicatrizante além de inibir o desenvolvimento de estafilococo áureo. É possível notar

também um percentual de ferro, e este elemento possui a capacidade de ajudar na respiração celular e na transferência de elétrons. A ausência deste elemento manifesta uma pele fina, seca e pouco elástica, enquanto a presença tanto de sódio quanto de potássio, é responsável por manter a hidratação e o equilíbrio iônico da pele (ABEL, 2009).

Tabela 9 – Análise Química por FRX

Argila Turfosa [%]	
<i>SiO₂</i>	34,66
<i>TiO₂</i>	1,69
<i>Al₂O₃</i>	33,53
<i>Fe₂O₃</i>	0,98
<i>MnO</i>	0,01
<i>MgO</i>	0,20
<i>CaO</i>	0,09
<i>Na₂O</i>	-
<i>K₂O</i>	2,25
<i>P₂O₅</i>	0,14
<i>ZrO₂</i>	0,35
<i>ZnO</i>	0,16
PF	25,29
Total	99,3

Fonte: Do Autor

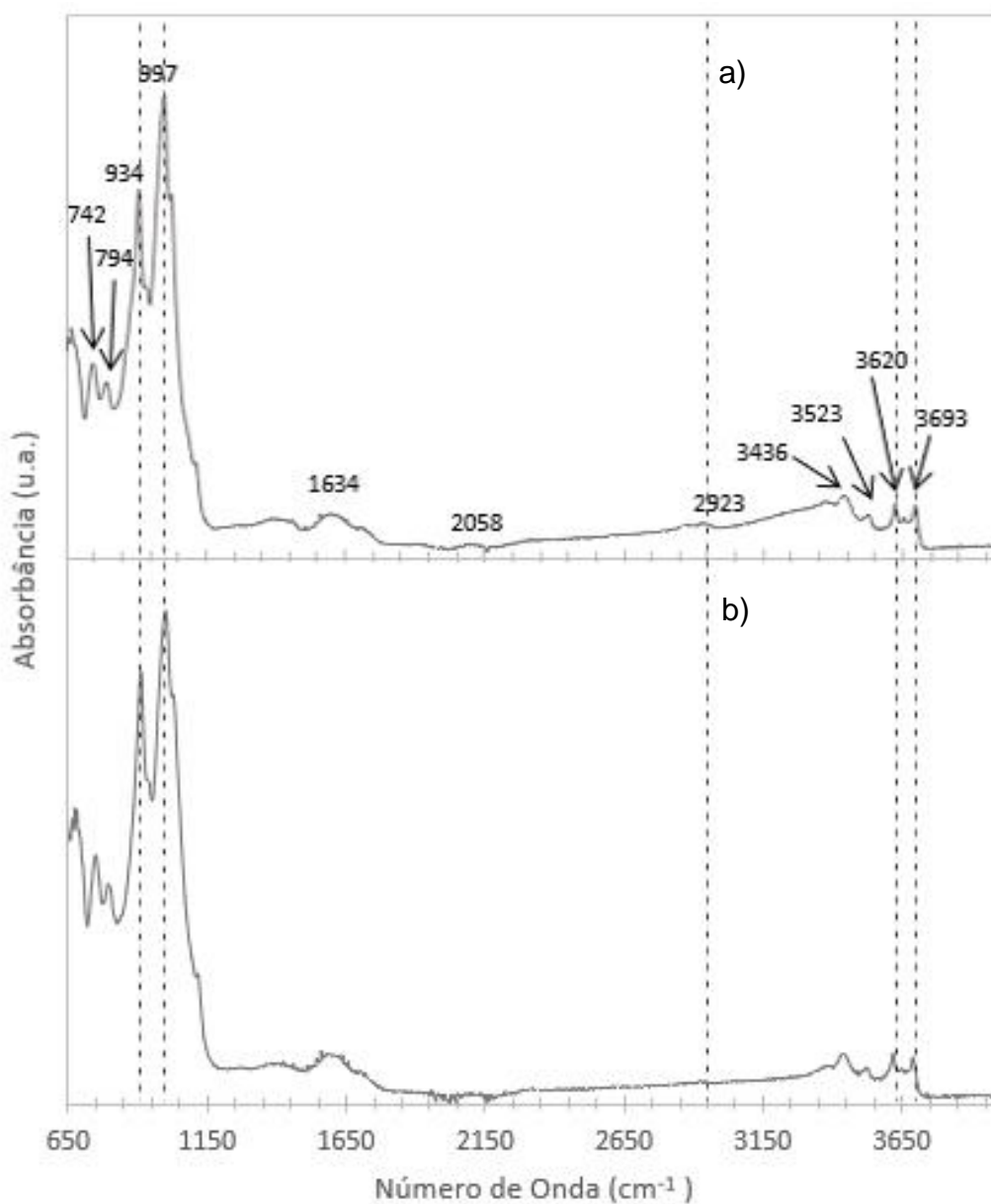
Como se trata de uma argila com alta concentração de matéria orgânica, é possível notar seu alto percentual de perda ao fogo (PF), uma vez que há a volatilização de água e outros materiais. Ao comparar estes resultados com uma turfa utilizado no estudo de Franchi (2000), nota-se que em relação a perda ao fogo, que é de 11,73%, a turfa deste estudo possui uma quantidade maior de matéria orgânica, visto que os valores estão diretamente relacionados. Ainda observando o estudo de Franchi (2000), os valores de *Al₂O₃* são mais baixos (14,7 %), o que pode ser explicado pela região de extração, visto que esta região de Poços de Caldas possui uma grande quantidade de bauxita nos solos. Já em relação a sílica, o estudo de

Franchi possui um teor mais elevado (63,9%). Existem também outras substâncias como P_2O_5 e ZrO_2 que foram observadas apenas na Tabela 9.

5.4 ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Por meio dos ensaios para análise de FTIR descritos na seção de metodologia, foram obtidos os resultados expostos na forma gráfica, demonstrados na Figura 18.

Figura 18 – FTIR das amostras.



Fonte: do Autor

Legenda: a) Argila Ativada

b) Argila sem ativação

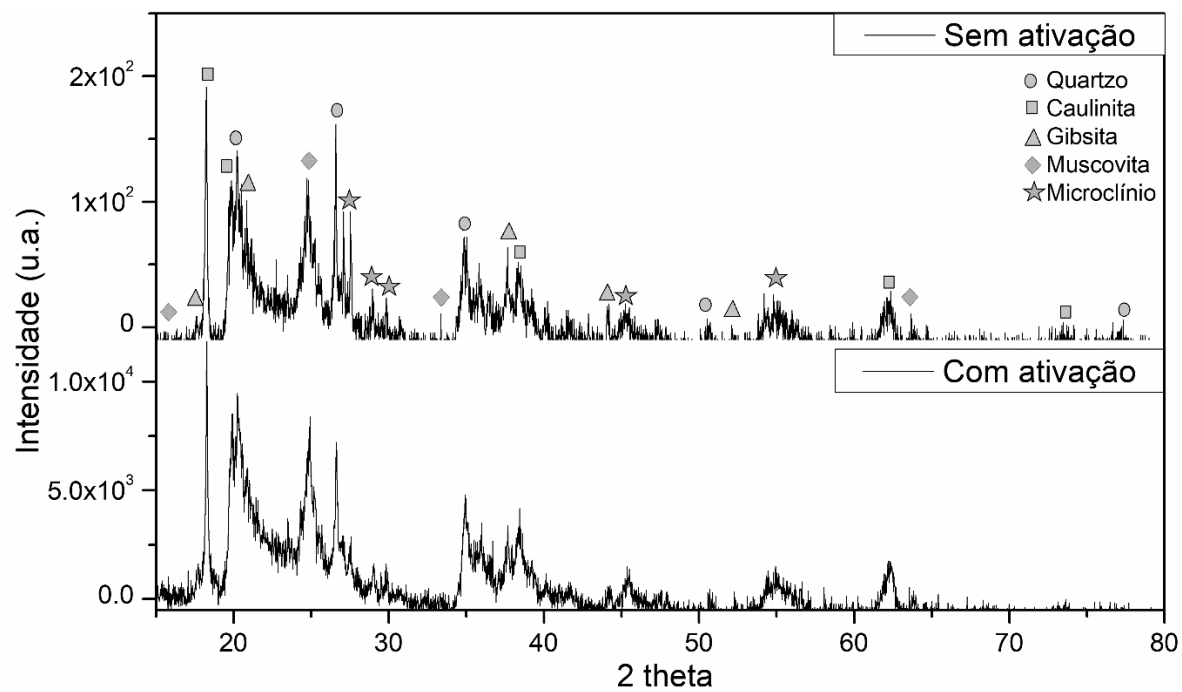
Analisando o gráfico, observa-se um pico em 3620 cm^{-1} referente à vibração dos grupos OH da montmorilonita, o pico em 3436 cm^{-1} representa os grupos vibracionais H_2O , já o pico complexo que se nota em 1050 cm^{-1} é referente às vibrações Si-O-Si (ARAÚJO *et al.*, 2004). Em 1634 cm^{-1} é possível perceber um pequeno pico referente à água adsorvida, em 934 cm^{-1} , 794 cm^{-1} e 742 cm^{-1} referente as vibrações da camada octaédrica. Na argila com ativação é possível ver um pequeno pico em 2923 cm^{-1} referente à presença do grupo CH_2 , que pode ser devido a presença do etilenoglicol (MENEZES *et al.*, 2008; NÓBREGA *et al.*, 2011). Em 655 cm^{-1} aparece um pico referente à ligação Al-O. A presença destes picos comprova as características de uma argila do grupo das esmectitas (PEREIRA, 2008). Silverstein *et al.* (2005) relata em seu livro que os íons moleculares de um álcool primário ou secundário é geralmente muito pequeno, e pode ser indetectável quando se trata de um álcool terciário. Este relato pode explicar por que não foram encontrados mais picos referentes ao etilenoglicol, embora o etilenoglicol possua ligações de OH, a esmectita também possui, desta forma não houve formação de outro pico.

5.5 ANÁLISES VIA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a obtenção das argilas com e sem ativação, elas foram submetidas a análises de DRX para a verificação das fases presentes. Os resultados indicaram a presença das fases previstas, e ausência de contaminantes, dentro do limite detectável da técnica. Os resultados estão indicados na Figuras 19 para ambas.

Observa-se que, para as composições investigadas, o efeito ocasionado pela ativação via etilenoglicol não causou mudanças visíveis nas condições apresentadas na ativação e nos parâmetros da técnica. As fichas cristalográficas utilizadas para identificação dos materiais estão dispostas na Tabela 10.

Figura 19 – DRX das argilas sem e com ativação.



Fonte: do Autor

Tabela 10 – Fichas Cristalográficas utilizadas na identificação das fases presentes

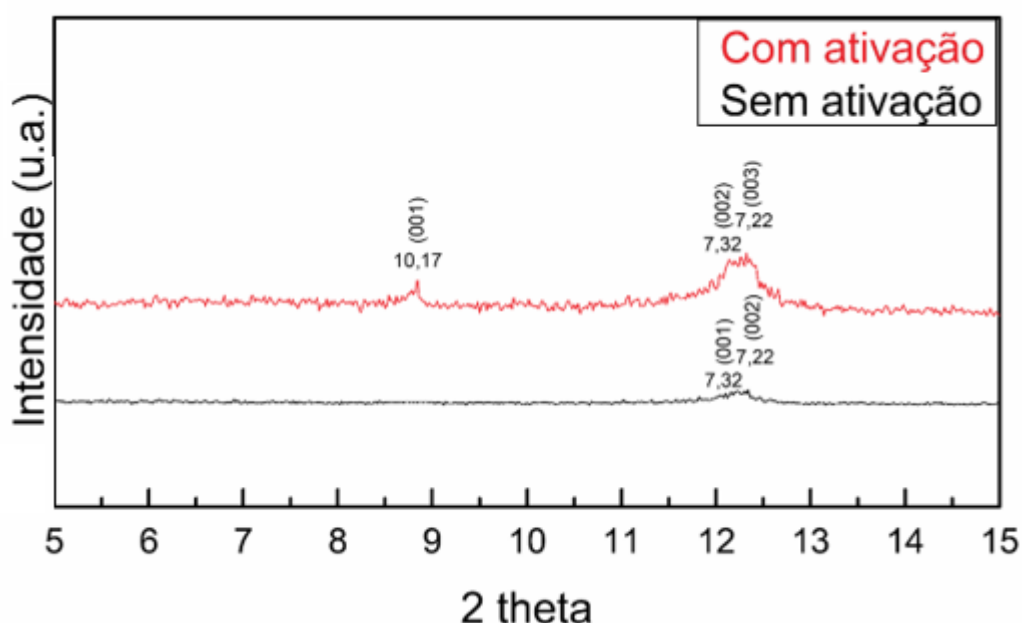
Composto	Número da Ficha	Referência
Quartzo	83-539	Glinnemann, J., King, Jr., H.E., Schulz, H., Hahn, Th., La Placa, S.J., Dacol, F. Z. Kristallogr. 198 177 (1992) Neder, R.B., Burghammer, M., Grasl, Th., Schulz, H., Bram, A., Fiedler, S. Clays Clay Miner. 47 487 (1999)
Caulinita	89-6538	Smith, D., Fausey, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant- in-Aid (1977)
Gibbsita	29-41	Yoder, H., Eugster, H. Geochim. Cosmochim. Acta 8 225 (1955)
Muscovita	7-25	Bailey, S.W., Taylor, W.H. Acta Crystallogr. 8 621 (1955)
Microclínio	77-135	

Fonte: do Autor

Também via difração de raios X, com a varredura em baixo ângulo, puderam ser verificadas as diferenças entre as duas amostras. Nota-se o surgimento de um novo pico para a argila com ativação, decorrente do acréscimo de etilenoglicol. Esse

pico se caracteriza como o pico do plano 001 da amostra com ativação, enquanto o pico do plano 001 da amostra sem ativação é caracterizado pela fase Caulinita. As distâncias interplanares foram calculadas via Lei de Bragg (Equação (1)) e estão demonstradas na Figura 20 e expostas na Tabela 11. O surgimento do novo pico para a argila ativada comprova o resultado obtido via FTIR, que também apresentou diferenças com a argila sem ativação, devido ao surgimento das ligações CH₂ existentes devido o acréscimo do etilenoglicol.

Figura 20 – DRX de baixo ângulo das argilas sem e com ativação.



Fonte: do Autor

Tabela 11 – Valores de 2 theta e suas respectivas distâncias interplanares.

Argila	2 theta	d ₀₀₁ (Å)	2 theta	d ₀₀₂ (Å)	2 theta	d ₀₀₃ (Å)
Com ativação	8,68	10,17	12,08	7,32	12,24	7,22
Sem ativação	12,08	7,32	12,24	7,22	-	-

Fonte: do Autor

As fichas cristalográficas utilizadas para indexação das fases e cálculo das distâncias interplanares estão expostas na Tabela 12.

Tabela 12 – Fichas Cristalográficas utilizadas na identificação das fases e cálculo das distâncias interplanares.

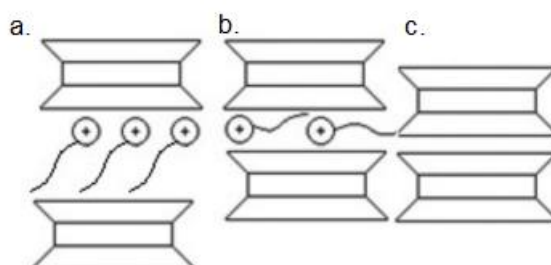
Composto	Número da Ficha	Referência
2,2,4 Trimethyl pentene 1,3-diol	31-1959	Gong, P., Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, New York, USA. ICDD Grant-in-Aid (1980)
Caulinita	89-6538	Neder, R.B., Burghammer, M., Grasl, Th., Schulz, H., Bram, A., Fiedler, S. Clays Clay Miner. 47 487 (1999)

Fonte: do Autor

Por meio dos resultados obtidos, principalmente tomando por conta a relação entre as distâncias interplanares do plano 001 (d_{001}), é possível perceber que pode ter ocorrido o alojamento do etilenoglicol em uma ou duas camadas, além da presença de água interlamelar (inferida na análise de FTIR); no entanto, há uma relativa baixa pré-expansão (2,85 Å), uma vez que, para maiores expansões seria necessário mais tempo de tratamento (acima de 96 horas), ou o aumento na quantidade de etilenoglicol empregada expansão maior (LOPES, 2011; SOUZA, 2022).

Por se tratar de uma argila extremamente hidrofílica, o modelo de acomodação do surfactante, observado na Figura 21, permite inferir que a diferença na distância basal da argila é pequena, uma vez que a quantidade de EG adicionada foi baixa, e o tempo de inchamento foi baixo, fazendo com que a acomodação siga o padrão da Figura 21b (LOPES, 2011).

Figura 21 – Organização do surfactante em argilas hidrofílicas.



Fonte: Adaptado de LOPES (2011).

Fazendo uma comparação em relação aos picos de DRX apresentados nas literaturas, nota-se que os principais picos das esmectitas não se dão em 12°, mas

sim por volta de 6° , podendo ser comprovado nas literaturas de Albers (2002), Nascimento (2018) e Roveri (2010). Fato este, que contraria os dados apresentados no pelo DRX pois, o pico no qual, sofreu uma possível pré expansão, está localizado em aproximadamente 12° . Entretanto, este acontecimento pode ser explicado através do conceito de argilas interestratificadas, que são minerais formados pelo empilhamento de diferentes argilominerais, podendo ter um empilhamento regular onde as camadas possuem uma ordem repetitiva, normalmente pode ser identificado por DRX. Ou então através de empilhamento irregulares, que possuem camadas de argilominerais com ordem aleatoria, possuindo uma maior dificuldade para identificação desta ocorrência (NASCIMENTO, 2018).

Comparando o pico evidenciado como possível expansão, com os picos de mesmo ângulo em outras literaturas, este sempre aparece como um dos principais picos das Caulinitas o que corrobora o fato de que esta argila pode ser uma argila mista ou também chamada de estratificada (ALBERS 2018; NASCIMENTO, 2018; ROVERI 2010).

6 CONCLUSÕES

Após desenvolvimento e aplicação do método de organofilização, foi possível verificar pelas técnicas de caracterização, que a utilização deste surfactante não trouxe alterações para a propriedade de troca catiônica, pois a argila permaneceu imutável após a ativação, assim como para análise de pH.

Ao realizar a técnica de FTIR, foi possível observar que houve o surgimento de um pequeno pico referente ao grupo orgânico CH₂, grupo este que pode pertencer ao etilenoglicol, o que pode estar relacionado ao desenvolvimento de novas fases e/ou modificação das existentes, indicando possível organofilização.

Ao observar as fases cristalográficas do DRX, existiram dúvidas quanto à existência de um novo pico, em função do background e das interferências. Porém, ao realizar um estudo de detalhe focando nos ângulos de 5° a 15° (que é onde aparecem os primeiros picos da argila, especificamente o pico (001)), consegue-se observar a ocorrência de um novo pico para a argila organofílica, referente ao composto, o 2,2,4 Trimethyl pentene 1,3-diol, que pode ser relativo ao etilenoglicol após ter passado pela reação. Este primeiro pico pode se tratar do pico da caulinita, trazendo consigo o fato de que esta argila pode ser uma argila mista, questão esta que não havia sido considerada no começo deste estudo.

Ao observar estes fenômenos pode-se afirmar que para a primeira camada da argila pode ter acontecido um processo de expansão, que está ligado a ativação com etilenoglicol. Entretanto, esta seria apenas uma pré expansão levando em consideração o aumento de apenas 2,85 Å na distância interplanar do pico (001).

Com base nestes dados, pôde-se concluir que este surfactante apresenta efeitos de expansão, contudo, em valores menores do que os desejados. Resultado este, que ainda não é suficiente para aplicações em geoterapia, mas serviu como prova do objetivo proposto, pois para poder aplicar a argila de fato, seria necessária uma caracterização mais completa, inclusive englobando estudos relativos a matéria orgânica presente nesta argila. Contudo, esta expansão, se dada com um maior aumento das distâncias interplanares, pode trazer melhorias em determinadas características para aplicações em geoterapia.

7 DIFICULDADES ENCONTRADAS

Diversos desafios experimentais como aplicação da organofilização em escalas maiores como objetivo de conseguir utilizar o material posteriormente para análises. O método de separação do etilenoglicol da argila também foi um ponto complicado para se conseguir, pois a solução se torna uma emulsão após junção com etilenoglicol.

Após os resultados das análises surgiu a necessidade de repetibilidade das mesmas para verificação dos fatos, contudo por falta de tempo, levando em consideração o desenvolvimento deste trabalho durante a pandemia, e também por questões financeiras, não foi possível repetir algumas análises, enquanto que outras, ao serem refeitas apresentaram resultados piores, como um não aparecimentos dos picos por conta do método utilizado no equipamento que não foi efetivo para esta amostra.

Outro ponto de dificuldade, trata-se da interpretação de resultados encontrados, por se tratar de um tema novo. Inclusive após a interpretação da análise de DRX, onde trouxe consigo uma proposta de um novo estudo a respeito das argilas mistas, o que não havia sido proposto no início de trabalho. Embora, tenha sido encontradas diversas dificuldades, há muito potencial de desenvolvimento quanto a este tema.

8 TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos estudos, seria indicado aplicar maiores tempos de ativação para buscar comprovar de fato se este seria um surfactante que causa grandes aumentos nas distâncias interplanares, assim como melhorias na capacidade de troca catiônica.

Buscar mais referências a respeito da matéria orgânica, para conseguir entender como ela está presente neste material, e como ela pode ter sido degradada ao longo do tempo, trazendo consigo os efeitos que a degradação pode gerar nas propriedades da argila.

Seria indicado também repetir as análises para confirmar o que foi trazido neste estudo. Além de estudar mais metodologias com etilenoglicol, e que foram encontradas apenas no final deste trabalho. Assim como realizar análises de MET para confirmar se esta argila se trata mesmo de um interestratificado.

REFERÊNCIAS

- ABEL, A. **Caracterização de argilas para uso em saúde e estética**. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Cerâmica) - Universidade de Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC, 2009.
- ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K.. **Handbook of Layered Materials**, 1st ed.; New York: Marcel Dekker Inc., 2004
- AGILENT TECHNOLOGIES. Cary 630 FTIR Spectrometer. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/ftir-spectroscopy/ftir-benchtop-systems/cary-630-ftir-spectrometer>. Acesso em: 05 nov. 2020.
- AMORIM, M. O uso das argilas na estética facial e corporal. Universidade do Vale do Itajaí, 2015. Disponível: <http://siaibib01.univali.br/pdf/monthana%20imai%20de%20amorim.pdf>. Acesso em: 1 Maio 2022.
- BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Sociais Aplicada À Saúde) - Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.
- BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo**. 2010. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- CARRETERO, M. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 21, n. 3-4, p. 155-163, jun. 2002. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(01\)00085-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(01)00085-0). Acesso em: 20 set. 2022.
- CARVALHO, L. S. **Caracterização tecnológica de argilas (rejeito da mineração de matérias-primas refratárias) para aplicações em geoterapia**. 2019. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.
- CAVALCANTI, R. K. B. C. *et al.* Maquiagem mineral desenvolvida a partir de argilas bentoníticas naturais e tratadas organofílicamente. **Cerâmica**, [s. l.], v. 64, n. 370, p. 266-275, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643702296>. Acesso em: 20 set. 2022.
- 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, ago. 2006.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing CO. Massachusetts, 1956.

EURICH, D. *et al.* Geoterapia: a importância da utilização da argila e sua aplicação na estética facial. **Revista Estética**, Curitiba, v. 3, n. 1, p. 1-12, jan. 2014.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FRANCHI, J. G. **Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia**. 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

GARNICA, A. I. C. *et al.* Efeitos de surfactantes na organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. **Holos**, [s. l.], v. 4, p. 89-105, 1 nov. 2018. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2018.7089>. Acesso em: 20 set. 2022.

GUISONI, T. D. G. *et al.* **Benefícios da argila em procedimentos estéticos**. 2018. Trabalho de conclusão de curso de Pós-Graduação – Estética e Bem Estar, Universidade do Sul de Santa Catarina.

GOMES, C; SILVA, J. Minerals and clay minerals in medical geology. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 36, n. 1-3, p. 4-21, abr. 2007. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.006>. Acesso em: 20 set. 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estudo das possibilidades de aproveitamento de turfa no estado de São Paulo**. São Paulo: Relatório 12.761, 1979.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, Tokyo, v. 1, n. 22, p. 137-144, 2002.

LOPEZ-GALINDO, A.; *et al.*, 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. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.016>. Acesso em: 20 set. 2022.

LOPES, C. W. *et al.* Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000700009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/X66m6xTCVywMMTwxGyTLTGc/abstract/?format=html&lang=en>. Acesso em: 01 out. 2022.

LUCENA, D. V. *et al.* Caracterização de folhelhos: uma análise sobre a capacidade de expansão. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s. l.], v. 10, n. 4,

p. 287-295, 2013. Editora Cubo. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2013.048>. Acesso em: 01 out. 2022.

MAESTRELLI, S. C. *et al.* Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. **Cerâmica**, Poços de Caldas, v. 59, p. 242-248, 2013.

MARTINS, R. “**Conhecemos menos de 10% do potencial das argilas**”, diz **diretor da Terramater**. 2022. Disponível em:
<https://www.brazilbeautynews.com/conhecemos-menos-de-10-do-potencial-das-argilas,4282>. Acesso em: 29 abr. 2022.

MELO, M. O.; CAMPOS, P. M. M. Função de barreira da pele e pH Cutâneo. **Cosmetics & Toiletri**, Si, v. 28, n. , p. 34-38, maio 2016. Disponível em: https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/84b9a-CT283_DIGITALFINAL.pdf. Acesso em: 23 set. 2022.

MENEZES, R. R. *et al.* Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, [s. l.], v. 54, n. 330, p. 152-159, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000200004>. Acesso em 23 out. 2022.

MORAES, J. D. D. *et al.* Clay minerals: properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes.:a review. **International Journal of Pharmaceutics**, São Paulo, v. 534, n. 1-2, p. 213-219, dez. 2017. Elsevier BV. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>. Acesso em: 20 set. 2022.

MORENO, M. M. T. **Argilas: composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas**. 2012. 125 f. Tese (Doutorado em Argilas Para Cerâmica) - Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro, 2012.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 17, n. 5-6, p. 207-221, nov. 2000. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(00\)00016-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(00)00016-8). Acesso em: 20 set. 2022.

NASCIMENTO, R. A.. **Caracterização de argilomineral proveniente da região sudeste do estado de são paulo por difração de raios x: cristais orientados**. 2018. 95 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018. Disponível em:
https://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12212/2/LD_COEMA_2018_1_09.pdf. Acesso em: 08 jan. 2023.

NAGATA, N. *et al.* Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 531-539, ago. 2001. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000400015>. Acesso em: 20 set. 2022.

NARDI, C. R. *et al.* Argila: propriedades e benefício para a pele. *In: Anais Eletrônico do XI EPCC - Encontro Internacional de Produção Científica. Anais...Maringá(PR) UNICESUMAR*, 2019. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/epcc2019/186321-argila--propriedades-e-beneficio-para-a-pele/>. Acesso em: 13 jan. 2023

NÓBREGA, K. C. *et al.* Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 62, n. 18098797, p. 84-90, jun. 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/227/198>. Acesso em: 07 jan. 2023.

PAIVA, L. B. de; *et al.* Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, [s. l.], v. 54, n. 330, p. 213-226, jun. 2008. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000200012>. Acesso em: 20 set. 2022.

PARK, J. *et al.* Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. **Journal Of Pharmaceutical Investigation**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 363-375, 21 maio 2016. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40005-016-0258-8>. Acesso em: 20 set. 2022.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-02062008-165709/publico/Tese_KlebersonPereira.pdf. Acesso em: 23 out. 2022.

PINTO, B. S. *et al.* **Peelings químicos faciais utilizados em protocolos estéticos**. 2011. 19 f. TCC (Graduação) - Curso de Cosmetologia, Universidade do Vale do Itajaí – Univali, Balneário Camboriú, 2011. Disponível em: <http://siaibib01.univali.br/pdf/bruna%20pinto,%20samanta%20da%20rosa.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2022.

POZO, M. I.; CARRETERO, M. **Mineralogia aplicada: Salud y Medio Ambiente**. 1 ed. Madrid: Thomson, 2007.

REDKO, B. V. P. **Bentonitas: o que elas são e como podem ser usadas pelas indústrias de celulose e de papel**. Disponível em: http://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/05_Bentonitas.pdf. Acesso em: 15 fev. 2022.

ROVERI, C. D. *et al.* Estudo da aplicação de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas - Parte 1: caracterização químico-mineralógica. *In: 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, 55., 2011, Poços de Caldas. **Anais... Porto de Galinhas: Congresso Brasileiro em Cerâmica**, 2011. p. 225-230.

ROVERI, C. D.. **Petrologia aplicada da formação corumbataí (região de Rio Claro – SP) e produtos cerâmicos**. 2010. 205 f. Tese (Doutorado em Geologia

Regional) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010. Disponível em: file:///C:/Users/silvagp1/OneDrive%20-%20Alcoa%20Corporation/Documents/Est%C3%A1gio/Outros/roveri_cd_dr_rcla.pdf. Acesso em: 08 jan. 2023.

Ronquim, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais / Carlos Cesar Ronquim. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010 26 p.: il. (**Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8**). ISSN 1806-3322

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

SANTOS, E. S. *et al.* Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, n. 17, p. 3413-3433, 1 dez. 2013.

SILVA, L. A. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: síntese e caracterização**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. 17. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SOUZA, D. S. **Inserção controlada de pilares de óxido de alumínio em argilas bentonitas**. 2021. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/47203/1/Insercaocontroladapilares_Souza_2021.pdf. Acesso em: 20 set. 2022.

VALE, J. L. R. do. **Aplicação do ensaio de azul de metileno como ferramenta complementar de seleção de solos tropicais para produção de adobe**. 2020. 326 f. Tese (Doutorado em Ambiente Construído e Patrimônio Sustentável) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <https://sites.arq.ufmg.br/pos/ambienteconstruido/wp-content/uploads/2021/05/tese-jaqueline-leite-ribeiro-do-vale.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2023.