Revista de Ciências
Farmacêuticas
Básica e Aplicada
Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences

Rev Ciênc Farm Básica Apl., 2015;36(1):59-67
ISSN 1808-4532

Significância dos argilominerais em produtos cosméticos

Regina Gomes Daré[1]; Marilene Estanqueiro[2]; Maria Helena dos Anjos Rodrigues Amaral[2]; Maria da Conceição Torrado Truiti[1*]

[1] Universidade Estadual de Maringá, UEM, Departamento de Farmácia, Maringá – PR, Brasil.
[2] Universidade do Porto, Faculdade de Farmácia, Rua Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313, Porto, Portugal.

RESUMO

Os argilominerais apresentam estrutura cristalina em camadas, fazendo parte do grupo de minerais denominados filossilicatos. Possuem composição química e propriedades físicas e físico-químicas singulares, como tamanho coloidal inferior a 2µm, elevada área superficial específica, capacidade de sorção e de troca iônica, sensação agradável quando aplicado na pele e características plásticas e tixotrópicas. Devido a isso, tais minerais são adequados a serem usados em produtos de uso tópico. De fato, suas propriedades já eram conhecidas e exploradas desde a pré-história com relatos de seu uso no tratamento de feridas e para a limpeza da pele. Este artigo de revisão enfatiza a importância desses minerais no uso em cosméticos, onde podem exercer diversas funções, como excipiente ou como componente ativo, sendo incluídos em inúmeros produtos, tais como emulsões para o cuidado da pele, máscaras faciais, protetores solares, produtos para limpeza da pele, xampus e produtos de maquiagem. O aumento verificado nos últimos anos no uso de produtos naturais, associado a uma maior conscientização da necessidade de preservação do meio ambiente, tem despertado crescente interesse pelos argilominerais. O Brasil, como detentor de uma das maiores reservas mundiais de argila é o terceiro país maior depositário de patentes nessa área. Considerando o amplo potencial de utilização dos argilominerais, pode-se afirmar que eles constituem grandes oportunidades para a pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos cosméticos.

Palavras-chave: Argilominerais. Filossilicatos. Produtos cosméticos.

Autor correspondente: Maria da Conceição Torrado Truiti, Departamento de Farmácia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brasil. E-mail: mcttruiti@uem.br

INTRODUÇÃO

O interesse em produtos naturais para uso tópico sempre foi grande, o que se fundamenta e se justifica pelos inúmeros exemplos de seu uso, diretamente ou após transformações químicas ou ainda como modelos para síntese, em diferentes produtos de interesse para o homem. Nesse contexto, têm-se destacado os de origem animal ou vegetal. No entanto, há registros da utilização de minerais para fins medicinais e cosméticos desde a pré-história, como o do uso da argila de cor ocre misturada com água e diferentes tipos de lama pelo *Homo erectus* e pelo *Homo neanderthalensis*, no tratamento de feridas e como método para a limpeza da pele (Bech, 1987; Veniale, 1997).

Na Mesopotâmia já eram utilizados muitos materiais de natureza mineral como agentes terapêuticos no tratamento de feridas e na inibição de hemorragias, as chamadas terras medicinais, compostas principalmente por argilas. No antigo Egito, Cleópatra utilizava limo do Mar Morto para o uso em máscaras faciais, além disso, também se usava terra de Núbia como anti-inflamatório e lama como conservante na mumificação de cadáveres (Carretero, 2002; Gomes & Silva, 2009).

As primeiras classificações das terras medicinais surgiram na Grécia antiga com Hipócrates e Aristóteles, os minerais eram designados com nomes diferentes dependendo do local em que eram encontrados e pelas diferenças em sua composição e propriedades (Giammatteo *et al*., 1997). Durante a Idade Média, nos séculos IX e X, Avicena e Averroes, além de classificarem, encorajaram o uso das terras medicinais. No Renascimento surgiram as Farmacopéias, que classificavam os diferentes minerais para uso medicinal (Bech, 1987; Carretero, 2002; Galán *et al*., 1985).

Com o desenvolvimento da cristalografia e da mineralogia houve um aumento do conhecimento, no século XVIII, sobre os minerais utilizados em medicamentos e cosméticos. E no início do século XX, com os avanços da química, diversos minerais já eram sintetizados (Bech, 1987; Carretero, 2002; Galán *et al*., 1985).

Atualmente, cerca de trinta minerais são usados nas indústrias farmacêutica e cosmética, dos mais de quatro mil conhecidos (Carretero & Pozo, 2010), sendo possível observar um aumento na utilização dos argilominerais na área cosmética, com grandes oportunidades de pesquisa. Devido a uma maior conscientização ambiental, o interesse em seu uso vem ganhando força, pois não agridem o meio ambiente quando são descartados, além de serem encontrados em abundância nas reservas mundiais (López-Galindo & Viseras, 2004; Silva *et al*., 2012; Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

Um elemento ou composto químico inorgânico, normalmente cristalino, resultante de um processo geológico é denominado mineral. A forma cristalina lhe confere uma estrutura interna irregular e determina suas propriedades físicas e químicas. Uma das fontes de minerais é o solo, que se origina dos desgastes de rochas, constituídas pela aglomeração de diversos minerais de composição diversificada. As particularidades das rochas e do solo dependem do seu teor em minerais, da sua densidade e da sua associação com outras rochas ou terras (Coelho *et al*., 2007).

Argilas, materiais naturais decorrentes do processo de intemperismo de rochas formadas na superfície da crosta terrestre ou próxima a ela, são os principais componentes de rochas sedimentares e solos, podendo também estar presentes em suspensão ou como sedimento na água dos lagos, rio, pântanos, mares e oceanos. Elas são constituídas principalmente por um grupo de minerais denominados minerais de argila ou argilominerais, além de outros minerais e/ou produtos orgânicos, como óxidos de ferro e/ou alumínio, sulfatos, carbonatos, quartzo, feldspato, húmus, dentre outros (Coelho *et al*., 2007; Gomes, 2002; López-Galindo & Viseras, 2004). As argilas podem ser formadas por apenas um mineral argiloso, mas frequentemente o são por uma mistura deles, com o predomínio de um. Estes proporcionam às argilas diferentes propriedades que fazem delas material geológico com aplicações diversas e importantes (Gomes, 2002).

Os minerais de argila, por possuírem propriedades físicas e químicas singulares, podem exercer diversas funções quando presentes em cosméticos, e têm sido incluídos em diferentes produtos, como cremes faciais, protetores solares, produtos para limpeza de pele, xampus e produtos de maquiagem (bases, sombras, máscaras faciais) (Maesen *et al*., 2010). Características e aplicações dos principais grupos de argilominerais em cosméticos são apresentadas a seguir.

ARGILOMINERAIS: COMPOSIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

Os argilominerais fazem parte de um grupo de minerais que apresentam estrutura cristalina em camadas, os filossilicatos, sendo muitas vezes denominados "silicatos em camadas". Existem aproximadamente quarenta argilominerais (Coelho *et al*., 2007; Silva *et al*., 2012). Tais minerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados podendo conter em sua estrutura quantidades significativas de potássio, cálcio, e sódio, ocasionalmente, elementos menos comuns, como manganês, titânio ou lítio e traços de outros elementos em quantidades variáveis. Seus cristais possuem dimensão micrométrica, geralmente abaixo de 2 µm, sendo que alguns podem conter uma fração nanométrica, na faixa de 1 a 100 nm (Coelho *et al*., 2007; López-Galindo & Viseras, 2004; Silva *et al*., 2011).

Os minerais de argila possuem unidades tetraédricas constituídas por um cátion central de silício rodeado por três átomos de oxigênio ou de hidroxila e unidades octaédricas com o cátion central de alumínio ou magnésio, entre dois planos de oxigênios ou hidroxilas (Coelho *et al*., 2007; López-Galindo *et al*., 2007; Sampaio, 2006). Essas duas estruturas sofrem expansão horizontal, o que origina camadas tetraédricas de sílica e camadas octaédricas de alumina. Os cristais resultam da sobreposição dessas unidades estruturais (Sampaio, 2006).

Baseado nas semelhanças na composição química e estrutura cristalina, os argilominerais são classificados em grupos. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estrutura ou lâmina 1:1, na qual uma camada tetraédrica está ligada com uma camada octaédrica e estruturas ou lâmina 2:1, na qual uma camada octaédrica está entre duas camadas tetraédricas (Sampaio, 2006; Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009). Os grupos do talco-pirofilita, das esmectitas, das micas, das cloritas, das vermiculitas e da paligorquita (atapulgita) – sepiolita apresentam estruturas 2:1 e, os grupos da caulinita, dos argilominerais ferríferos e das serpentinas estruturas 1:1 (Coelho *et al*., 2007).

A principal diferença de comportamento entre as lâminas do tipo 1:1 e 2:1 é o seu desempenho quando dispersas em solventes polares. Os minerais com lâmina 1:1 não intumescem em contato com o solvente, enquanto que os com estrutura do tipo 2:1 desenvolvem geis com propriedades reológicas características, possuindo tipicamente comportamento pseudoplástico. Observa-se que após a hidratação, a rede tridimensional é rapidamente construída, dando um aumento acentuado na viscosidade, entretanto, as partículas livres remanescentes levam mais tempo para encontrar um local disponível na estrutura, de modo que a viscosidade aumenta de uma forma lenta e progressiva. Quando uma força de tensão é aplicada, a maior parte da estrutura é rompida conforme ocorre o cisalhamento (Viseras *et al*., 2007).

De acordo com Carretero & Pozo (2009), há uma estreita correlação entre as propriedades físicas, físico-químicas e a composição química dos minerais de argila em relação ao seu uso, ou seja, a escolha de qual será o filossilicato empregado para alguma aplicação específica depende principalmente de sua estrutura e de sua característica química. Dentre as propriedades peculiares dos minerais de argila destacam-se:

• Partículas com tamanho coloidal inferior a 2 µm. Os minerais não argilosos possuem granulometria acima de 2 µm, assim, a separação granulométrica é uma forma

de separar qualitativamente estes dois grupos de minerais (Gomes, 1988);

• Morfologia dos cristais em forma de lâminas, com exceção das argilas fibrosas, que são em forma de fibras (Sampaio, 2006);

• Substituições isomórficas, ou seja, substituição dos cátions por outros de diâmetro aproximado, o que origina um excesso de cargas negativas. As principais substituições são do silício por alumínio nas camadas tetraédricas e do alumínio pelo ferro ou magnésio nas camadas octaédricas (Bergaya *et al*., 2006). O valor global da carga elétrica e o posicionamento das cargas nas estruturas cristalinas condicionam o grau de reatividade dos minerais. Esta reatividade pode ser promovida através de modificações provocadas na estrutura da molécula utilizando, por exemplo, ativação ácida, alcalina ou troca dos cátions intercalares inorgânicos por cátions orgânicos (Gomes, 2002);

• Elevada área superficial com ligações químicas não saturadas, o que garante a interação com diversas substâncias (Sampaio, 2006);

• Elevada capacidade de sorção, pois a água possui facilidade de se acumular entre as lâminas, fazendo com que estas se separem e aumentem de volume (Sampaio, 2006);

• Propriedades reológicas, as quais dependem da morfologia e da carga superficial das partículas do mineral (Sampaio, 2006).

GRUPOS DE ARGILOMINERAIS DE USO DIFUNDIDO EM COSMÉTICOS

Segundo Gomes & Silva (2001), para que os minerais sejam usados com propósitos medicinais ou cosméticos, devem apresentar qualidades específicas, tais como: granulometria fina a muito fina, elevado calor específico, área superficial específica, capacidade de sorção e de troca iônica, baixa taxa de arrefecimento, fácil manuseamento e espalhamento e sensação agradável quando aplicados diretamente na pele. Assim, de acordo com o exposto anteriormente, os argilominerais apresentam propriedades adequadas para o uso na indústria farmacêutica ou cosmética.

A maioria dos minerais usados industrialmente é sintética, em razão de sua extração e purificação serem onerosas. Os poucos minerais naturais utilizados nas indústrias são aqueles para os quais a purificação apresenta baixo custo e são encontrados em abundância, ou cuja síntese é complexa e dispendiosa, como no caso dos argilominerais (Carretero & Pozo, 2009), que são em sua maioria, incorporados em cosméticos em sua forma *in natura*, sujeitos apenas a um tratamento prévio com o objetivo de assegurar alto grau de pureza e uso de forma segura, sendo utilizado, por exemplo, dessecação, pulverização, peneiramento, separação seca da fração de argila e esterilização pelo calor (Viseras *et al*., 2007).

Diversos tipos de filossilicatos podem ser usados na indústria cosmética, porém, os grupos da caulinita, do talco-pirofilita, das esmectitas e dos argilominerais fibrosos se destacam, por possuírem amplas aplicações.

GRUPO DA CAULINITA

A caulinita, a haloisita, a diquita e a nacrita estão incluídas neste grupo de argilominerais, sendo a caulinita, denominação farmacêutica caulim, o mais comum e abundante. Esses minerais de argila possuem estrutura 1:1, com uma lâmina tetraédrica de sílica, alternando-se com uma lâmina octaédrica de alumina. Eles possuem pouca ou nenhuma substituição isomórfica, e as cargas que estão dentro da unidade estrutural são balanceadas, por isso apresentam baixa capacidade de troca catiônica (<15 a 20 mEq/100g) (López-Galindo & Viseras, 2004; Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

A caulinita possui coloração branca ou acinzentada, tornando-se escura e plástica, quando misturada com água. Tem um sabor característico de terra, com o odor parecido com o da argila quando molhada. É constituída de pequenas lâminas pseudo-hexagonais de cristais com seu diâmetro variando entre 0,2 a 12µm, e as suas propriedades químicas e físicas podem ser bem variadas (Murray & Keller, 1993). Comparando com os outros minerais argilosos, ela possui pequena área superficial específica, mas é capaz de adsorver pequenas moléculas, proteínas, bactérias e vírus, na superfície de suas partículas (Lipson & Stotzky, 1983; Schiffenbauer & Sottzky, 1982).

A caulinita a 70% em dispersões aquosas possui um fluxo dilatante, isto é, a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, este tipo de comportamento é devido à grande proximidade das partículas dispersas, que durante o cisalhamento sofrem interações umas com as outras (Viseras *et al*., 2007).

GRUPO DO TALCO-PIROFILITA

A estrutura 2:1 do talco é composta por uma lâmina octaédrica contendo magnésio, que está entre duas lâminas tetraédricas de sílica, ou seja, é um silicato de magnésio. Não possui odor, é facilmente moído, tornando-se um pó micronizado branco e brilhante. Possui uma boa capacidade de absorção para óleos e gorduras (Piniazkiewicz *et al*., 1994; Yekeler *et al*., 2004). O talco tem grande importância e participação no setor cosmético, possuindo um grande número de aplicações, em função, principalmente, de suas propriedades de sorção e fluidez (Campos, 2001; Galindo *et al*., 2006).

A pirofilita é composta por uma lâmina octaédrica contendo alumínio, que está entre duas lâminas tetraédricas de sílica, com fórmula estrutural Al2(Si4O10)(OH)2, apresentando propriedades cristalográficas e físicas similares ao talco, porém nem sempre podem ser usados de forma substitutiva (Campos, 2001).

GRUPO DAS ESMECTITAS

Neste grupo existem diferentes tipos de argilominerais: montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, stevensita e sauconita. Diferenças na

origem e na composição química das esmectitas podem influenciar as suas propriedades tecnológicas. Possuem um toque gorduroso, não apresentam odor e têm um ligeiro gosto de terra. Suas cores podem variar desde o branco, ao amarelo, rosa e cinza. A sua estrutura é uma lâmina central octaédrica de alumina entre duas lâminas tetraédricas de sílica. Esta estrutura permite várias substituições dentro da rede em termos de posição e composição dos elementos. As substituições causam deficiência de carga positiva, a qual é balanceada pela troca de cátions, com elevada capacidade de troca catiônica (100-200 meq/100 g). Devido às ligações fracas, permite a entrada da água e outras moléculas polares entre as lâminas, com um aumento de 12 a 15 vezes sua massa seca, ocasionando a expansão da estrutura do mineral, formando géis tixotrópicos (López-Galindo *et al*., 2007).

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante deste grupo. Quando a argila tem uma elevada proporção de montmorilonita seu nome farmacêutico é bentonita, com nomes comerciais como Gelwhite® L-NF, Gelwhite® N-NF, Bentolite® MB-NF, Mineral colloid® BP e Mineral Colloid® MO. Quando a argila possui uma mistura de montmorilonita e saponita é denominada silicato de alumínio e magnésio e designada por nomes comerciais como Veegum®, Gelwhite® MAS, Gelsorb®, Carrisorb®, Pharmasorb regular® e Bentopharm®. Já quando a argila contém apenas a montmorilonita, é denominada bentonita purificada, com o nome comercial Veegum® HS (Viseras *et al*., 2007).

A fórmula química geral da montmorilonita é dada por $Mx(Al_4\text{-}xMgx)Si_8O_{20}\text{-}(OH)_4$, onde M é geralmente o íon sódio. Para uso industrial, existem dois tipos de argilas bentoníticas, a cálcica e a sódica. A bentonita cálcica não intumesce em presença de água, ao contrário da bentonita sódica, que adsorve água continuamente aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água. As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa, pois o intumescimento de suas partículas é pequeno e elas sofrem precipitação. As bentonitas produzidas no Brasil são cálcicas, as quais passam por um processo de beneficiamento, usando carbonato de sódio, para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2}+por Na+ (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

O tamanho das partículas da montmorilonita pode variar desde 2 µm a 0,1 µm de diâmetro e a sua espessura pode chegar até 1nm. A estrutura é do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina. As lâminas possuem um perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O empilhamento dessas placas é garantido devido a forças polares relativamente fracas e forças de Van der Walls (Paiva *et al*., 2008).

A hectorita possui a fórmula estrutural $(Mg_{5,33}Li_{0,67})$ $Si_8O_{20}(OH)_4 \rightarrow M+_{0,67}$. Os depósitos desse argilomineral estão em Hector (USA) e em Amargosa Valley (USA). A hectorita sódica tem propriedade reológica superior ao da bentonita sódica. Há no mercado a hectorita sintetizada a partir do talco, denominada Laponite B®. A saponita tem propriedades semelhantes às da hectorita, mas com diferenças em sua estrutura química, dada por: (Mg_6) $(Si_{7,33}A_{l0,67})O_{20}(OH)_4 \rightarrow M+_{0,67}$. A forma sódica tem coloração branca, e forma géis tixotrópicos, usada para produtos de toalete e farmacêuticos (Coelho *et al*., 2007).

GRUPO DOS ARGILOMINERAIS FIBROSOS

Dentro deste grupo encontram-se a paligorsquita, comercialmente conhecida como atapulgita, e a sepiolita. Diferentes dos outros argilominerais, elas possuem uma estrutura fibrosa, devido a uma inversão de 180° que ocorre a cada seis (sepiolita) ou quatro (paligorsquita) camadas tetraédricas de silíca, o que produz uma estrutura de cadeias alinhadas paralelamente ao eixo, cada um dos quais tem uma estrutura de tipo 2:1. Este tipo de estrutura abre canais que contém em seu interior água zeolítica e de cristalização. Não possuem odor e nem sabor, apresentam coloração branca e são ligeiramente higroscópicas, a quantidade de água pode variar entre 5 a 27% nas paligorsquitas e de 17 a 34% nas sepiolitas. Quando os feixes das fibras são micronizados, as partículas resultantes são facilmente dispersas na água e em outros líquidos polares, formando uma rede de grande volume de fibras entrelaçadas que retém todos os dissolventes, resultando em suspensões de elevada viscosidade (López-Galindo *et al*., 2007). Os géis formados pelos argilominerais fibrosos conservam sua estabilidade mesmo na presença de concentrações elevadas de eletrólitos (López-Galindo &Viseras, 2004).

A paligorsquita, nome farmacêutico atapulgita ativada, é o silicato de alumínio e magnésio tratado pelo calor, com os nomes comerciais Attaclay® e Attagel®. Com a denominação farmacêutica de atapulgita ativada coloidal, é o silicato de alumínio e magnésio purificado, com o nome comercial Pharmasorb colloidal®. Sua fórmula estrutural é dada por: $Mg_{10}Si_{16}O_{40}(OH)_{4.}(OH_2)_{8.}8H_{2O}$, onde o OH_2 representa a água estrutural e o H_{2O} representa a água preenchendo os microcanais fibrosos. É o argilomineral de maior produção no mundo ocidental, com cerca de 1 milhão de toneladas por ano. Na natureza seus cristais são mais rígidos, comparados com os da sepiolita (Coelho *et al*., 2007; Viseras *et al*., 2007).

A sepiolita, nome farmacêutico do trisilicato de magnésio, possui fórmula estrutural $Mg_{18}Si_{24}O_{60}(OH)_{12.}$ $(OH_2)_{8.12}H_{2O}$. O óxido de magnésio está presente em uma concentração maior ou igual a 20% p/p e o dióxido de silício esta presente em uma concentração maior ou igual a 45% p/p, com variações na proporção de água, com os nomes comerciais Alenic Alka® e Recip®. Na natureza seus cristais possuem formato de agulhas alongadas e flexíveis que se dispersam facilmente em água ou outro solvente polar, formando um reticulado tridimensional que ocupa todo o líquido (Viseras *et al*., 2007; Coelho *et al*., 2007).

APLICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS EM PRODUTOS COSMÉTICOS

Há diversos cosméticos contendo minerais, os quais podem ser usados como excipiente, estabilizando, determinando consistência, forma e volume das preparações ou como componente ativo, podendo apresentar diferentes propriedades, auxiliando na proteção, limpeza, desodorização, melhoria da aparência, dissimulando pequenas imperfeições inestéticas, ou na manutenção da normalidade da pele.

Os principais minerais utilizados como excipientes são: óxidos; hidróxidos; carbonatos; sulfatos; cloretos; fosfatos; tectossilicatos e argilominerais (esmectitas, paligorsquita, sepiolita, caulinita e talco) (Carretero & Pozo, 2009).

Os filossilicatos, como excipientes, podem exercer diversas funções, tais como: agente espessante, suspensor, aglutinante, antiaglomerante, emulgente auxiliar, aderente, diluente e lubrificante, dependendo do mineral de argila e do tipo de preparação, semissólida, líquida ou sólida, em que são incorporados, muitas vezes auxiliando na estabilização do produto.

Alguns argilominerais são bastante utilizados como agentes espessantes ou geleificantes em uma variedade de geis cosméticos, como é o caso de alguns tipos de filossilicatos do tipo 2:1, como misturas de montmorilonita e saponita. Esses, na concentração de 1-2% p/v, aumentam discretamente a viscosidade, e em concentrações de 10% p/v promovem aumento acentuado (López-Galindo *et al*., 2007; Viseras *et al*., 2007). Quando os argilominerais são dispersos em solventes polares formam geis com características intermediárias entre líquidos e sólidos e podem ter diferentes comportamentos reológicos, dependendo do tipo do filossilicato utilizado, incluindo comportamento dilatante ou mais freqüentemente comportamento pseudoplástico e tixotrópico (Mewis & Macosko, 1994). Eles formam uma estrutura tridimensional facilmente deformada, rearranjada e reconstituída, por isso são incorporados em preparações cosméticas semissólidas, tais como géis dentais e máscara para os cílios, as quais devem ser facilmente deformadas, como um líquido, durante a aplicação e voltar à sua forma inicial quando em repouso, como um sólido (Friberg *et al*., 1995).

Em formulações líquidas, a caulinita e o talco são usados como agente de suspensão e agente antiaglomerante, e a bentonita e o silicato de alumínio e magnésio como agente de suspensão em formulações de geis, emulsões, pastas e suspensões, auxiliando na estabilização da formulação (López-Galindo & Viseras, 2004). A presença de cargas eletrônicas superficiais que promovem repulsão entre as partículas, dessa forma evitando a formação de agregados, auxilia na estabilização (Schott, 1976).

Em emulsões, os filossilicatos são usados como emulsificantes secundários e agentes estabilizantes. Por exemplo, o talco é usado como emulgente secundário em preparações de maquiagem devido à sua capacidade de permanecer na interface da fase oleosa com a fase aquosa (Gabriel, 1973). Os argilominerais ao aumentarem a viscosidade do sistema, atuam como uma barreira física na interface, além das já mencionadas cargas eletrônicas das partículas dos mesmos, prevenindo problemas de estabilidade como a floculação e a coalescência (Friberg *et al*., 1995).

Os minerais podem ser utilizados como diluentes quando forem atóxicos e possuírem plasticidade quando umidificados, como é o caso dos filossilicatos. A caulinita é principalmente utilizada como diluente por causa da sua coloração branco a branco-acinzentada, entretanto a sua adequação como excipiente depende da sua natureza geológica (sedimentar, residual ou hidrotermal) e da sua composição mineralógica, a qual tem um importante efeito na textura, na distribuição dos tamanhos das partículas e, consequentemente, nas propriedades reológicas do pó. O talco é muito utilizado como diluente e lubrificante em pós, devido à sua baixa dureza e untuosidade. Diversos estudos apontaram que sua composição química e suas propriedades físicas dependem da fonte de extração e do método de preparação. A adição de um diluente também pode facilitar a compactação de pós, como dos pós faciais (Carretero & Pozo, 2009; López-Galindo & Viseras, 2004).

As esmectitas são misturadas com pigmentos visando à diluição dos mesmos, podendo a mistura obtida ser usada diretamente como maquiagem, caso a concentração dos pigmentos seja de 10-25%, ou incorporada em uma emulsão, que pode agir como aderente para o pó, caso a concentração dos pigmentos seja de 3-10%. O talco também é utilizado como suporte e diluente para pigmentos orgânicos e inorgânicos em maquiagem (Campos, 2001; Gabriel, 1973; Galindo *et al*., 2006).

Devido à sua capacidade de aderência e ao seu toque suave, o talco é usado em formulação depilatória química, aproximadamente a 20% p/v, e em concentrações mais elevadas ele é incluído em pós desodorantes para os pés, dentre outras pela sua capacidade de sorção. Ainda, o talco, assim como a pirofilita, é utilizado como carga nos sabonetes e sabões, após a saponificação e formação da base (Campos, 2001; Galindo *et al*., 2006).

Estudos indicam que os minerais de argila podem ser usados como modificadores de liberação ou serem utilizados para melhorar a solubilização ou a incorporação de ativos. A interação entre argilas ou argilominerais com diferentes substâncias pode trazer diversos benefícios, melhorando a solubilidade, reduzindo efeitos indesejáveis ou modificando o perfil de liberação, podendo retardar, acelerar ou vetorizar a liberação das mesmas, desta forma despertando crescente interesse, o que pode ser confirmado pelo aumento verificado nos últimos anos no número de patentes em que esses materiais são aplicados como carreadores (Rodrigues *et al*., 2013).

As esmectitas, principalmente a montmorilonita e a saponita, são as mais utilizadas para modificar a liberação de substâncias, pois retém moléculas em sua estrutura, devido a sua elevada capacidade de troca iônica. Já foi relatada a interação da montmorilonita via adsorção e via interações

íon-dipolo com moléculas ácidas e não ionizadas. Estudos com a caulinita demonstraram que espécies aniônicas são adsorvidas nas bordas da sua superfície e espécies catiônicas na parte basal da sua superfície (Aguzzi *et al*., 2007).

Para aumentar a solubilidade de moléculas pouco solúveis em água, pode-se moer o argilomineral junto com a substância pouco solúvel (Del Hoyo *et al*., 1996). Os filossilicatos também podem ser usados para facilitar a incorporação de ativos hidrofóbicos, pois muitos deles quando suspensos flutuam na superfície do veículo, no entanto ao serem misturados com argilominerais, como a bentonita e a caulinita, tem sua dispersão facilitada (Viseras *et al*., 2007).

A presença de determinados elementos em argilominerais, mesmo em pequenas quantidades, como oligoelementos (por exemplo, As, Ba, Ta e Cr) e radionuclídeos, pode representar riscos à saúde humana. Os ingredientes presentes em medicamentos ou cosméticos, tanto os do excipiente quanto os ativos, devem apresentar inocuidade toxicológica ao ser humano, nas concentrações e condições de uso. Por isso, Silva e colaboradores (2011) investigaram a presença desses elementos em argilas brasileiras (caulinita e esmectitas), e os resultados obtidos indicaram que os níveis verificados nas mesmas não apresentam ameaça à saúde, mesmo para uso oral. No entanto, uma vez que os filossilicatos apresentam alta capacidade de adsorção e de troca iônica e elevada área superficial, eles podem acumular os referidos elementos. Por isso, é fundamental a realização de ensaios para a verificação da presença de impurezas, acidez ou alcalinidade, limite microbiano, dentre outros, a fim de garantir a segurança do consumidor.

Os principais minerais usados como ingredientes ativos em cosméticos são: óxidos (rutila, periclase, zincita); carbonatos (calcita, magnesita, hidrozincita); sulfatos (epsomita, melanterita, calcantita, zincosita, goslarita, mirabilita, alúmen); cloretos (halita, silvinita); hidróxidos (brucita, hidrotalcita); sulfuretos (marcassita, pirita); fosfatos (hidroxiapatita); nitratos (salitre); boratos (bórax); e argilominerais (esmectita, paligorsquita, sepiolita, caulinita, talco e mica) (Carretero & Pozo, 2010).

Os filossilicatos podem exercer diferentes funções como ingredientes ativos em cosméticos e dermocosméticos, destacando-se as de agente protetor, refrescante, antisséptico, de limpeza, desodorante, opacificante e descamante superficial.

Minerais com elevada área superficial específica e elevada capacidade de sorção de líquidos funcionam como protetores dermatológicos em pós, pastas, pomadas e emulsões, como é o caso do talco e das esmectitas, protegendo a pele contra agentes externos, exsudações e excreções líquidas do próprio corpo. Esses minerais aderem à pele formando uma película, que fornece proteção mecânica contra agentes externos físicos e químicos. Ao absorverem a exsudação da pele, criam uma superfície de evaporação que promove uma sensação refrescante. Eles exercem, também, leve ação antisséptica ao absorverem água da pele, tornando o meio desfavorável para o crescimento bacteriano (Carretero *et al*., 2006; Carretero & Pozo, 2010).

A caulinita, o talco e as esmectitas, por serem bons adsorventes de substâncias dissolvidas ou em suspensão em meio aquoso, como lipídios, toxinas, bactérias e vírus, funcionam como um agente de limpeza (Carretero, 2002; Carretero *et al*., 2006; Carretero & Pozo, 2010). Devido à propriedade de sorção e fluidez, o talco é muito utilizado em pós de uso infantil, para absorver a umidade na zona da fralda, funcionando como agente de limpeza, de desodorização e antisséptico, além de ajudar a lubrificar a superfície da pele (Campos, 2001; Galindo *et al*., 2006).

A elevada capacidade de adsorver substâncias possibilita a utilização dos argilominerais também em máscaras faciais (Carretero, 2002), que podem conter mais de 25% de fase sólida dispersa num líquido. Tais preparações são aplicadas na face, por um período de 10 a 25 minutos, em uma camada de aproximadamente 1 a 2 mm de espessura. Após a evaporação da água, ocorre o endurecimento e contração da máscara, o que causa uma tensão mecânica, promovendo esfoliação física e dando uma sensação de adstringência à pele (Zague *et al*., 2007).

A paligorsquita, a sepiolita, a caulinita, as esmectitas e o talco além de formarem o filme protetor, atuam como agente de aderência e de suavidade, e proporcionam opacidade à pele, podendo ser incorporados em emulsões e pós com o objetivo de remover o brilho e cobrir manchas da pele, desta forma modificando a aparência física e preservando as propriedades físico-químicas da pele. Além disso, as micas são utilizadas em sombras para os olhos e bastões labiais por possuírem elevada refletância e iridescência. A mica muscovita é também incorporada em cremes hidratantes para proporcionar um efeito luminoso à pele (Carretero & Pozo, 2010).

A paligorsquita, a sepiolita, a caulinita e as esmectitas, além do talco, são também usadas em pós de banho e pós infantis, por absorverem o suor e a umidade, mantendo as dobras da pele lubrificadas e evitando danos devido à fricção. Esses argilominerais podem ser incorporados em protetores solar, atuando como uma barreira física contra as radiações ultravioleta, aumentando consideravelmente a capacidade fotoprotetora do produto cosmético que os contém (López-Galindo & Viseras, 2004).

Conforme discutido anteriormente, as rochas são a origem dos diferentes minerais, incluindo os argilominerais. Isso, associado a outros fatores, tem despertado o interesse do nosso grupo no desenvolvimento de produtos tópicos contendo geomateriais, em especial pedra-pomes. Desta forma, nos últimos anos têm sido desenvolvidos produtos cosméticos e dermocosméticos contendo pedra-pomes da ilha de São Miguel, região autônoma dos Açores. A pedra-pomes é uma rocha vulcânica, extremamente vesicular, de muito baixa densidade, com elevado conteúdo em dióxido de silício (60 a 75%) e feldspatos (20%) entre outros minerais (Pena Ferreira *et al*., 2009), que pode gerar argilominerais, como as esmectitas (Brasier *et al*., 2013).

Sem qualquer tratamento a pedra-pomes é usada há séculos para remover a pele endurecida, particularmente dos pés, deixando uma sensação de pele suave e sedosa. Pulverizada em grânulos microfinos promove um excelente efeito esfoliante. Pode ser utilizada em diferentes granulometrias, desde maiores do que 500 µm para esfoliação dos pés, de 250 a 500 µm para esfoliação corporal e de 125 a 250 µm para esfoliação facial. Assim, foram desenvolvidos geis e sabões contendo pedra-pomes com diferentes granulometrias. As formulações desenvolvidas apresentaram textura e características reológicas adequadas para uso cosmético. A maior eficácia esfoliante foi verificada para o gel contendo pedra-pomes com tamanho de partículas entre 125 e 250 µm, possibilitando a remoção de poeira, suor, sebo e células mortas, sem danificar a pele da face (Estanqueiro *et al*., 2012). Partículas menores do que 63 µm não possuem ação esfoliante podendo, no entanto, apresentar efeito anti-inflamatório e auxiliar na hidratação da pele, por reterem umidade, e a avaliação de tais propriedades está sendo realizada.

Silva *et al*. (2012) realizaram uma prospecção tecnológica em relação ao uso das argilas em cosméticos. Os dados obtidos demonstraram que o Brasil, detentor de uma das maiores reservas mundiais de argila, é o terceiro país maior depositário de patentes na área, perdendo apenas para os Estados Unidos e a China, o primeiro. O maior número de patentes encontradas foi para uso em hidratantes e formulações detergentes (sabonetes e xampus), mas também para utilização em máscara faciais, pós e cremes. Os argilominerais que se destacaram foram a paligosquita - sepiolita, a caulinita, a esmectita e o talco.

CONCLUSÃO

Os argilominerais possuem entre si, e em relação a outros minerais, diferenças em sua composição química e em suas propriedades físicas e físico-químicas, que permitem seu emprego em uma ampla variedade de cosméticos, podendo exercer diversas funções, dependendo do tipo utilizado e de sua concentração, contribuindo para o desenvolvimento de produtos, que além de eficazes, sejam estáveis, seguros e com sensorial agradável, ou seja, com a qualidade necessária para o uso tópico.

Tais minerais como excipientes melhoram propriedades tecnológicas de diferentes tipos de formulações, podendo exercer, dentre outras, as funções de agente reológico, antiaglomerante e estabilizante, e como componentes ativos também apresentam ampla utilização, como protetores dermatológicos, agente de aderência, de suavidade, de limpeza, antisséptico e opacificante, dentre outras.

Além disso, os argilominerais estão alocados em abundância em reservas mundiais e são utilizados geralmente em sua forma *in natura*, submetidos apenas a um processamento prévio para retirada de impurezas de modo a assegurar a segurança de uso, por isso são matérias primas de baixo custo e de fácil acesso para a produção de cosméticos, podendo agregar ainda mais valor ao produto que os contém, por serem substâncias naturais cujo uso e descarte não agridem o meio ambiente.

ABSTRACT

Significance of clay minerals in cosmetic products

The clay minerals have layered crystal structure, they are part of the mineral group called phyllosilicates. They have chemical composition and physical and physico-chemical properties different, such as colloidal size less than 2µm, high specific surface area, sorption and ion exchange capacities, pleasant sensation when applied to skin, and plastic and thixotropic characteristics. Because of this they are suitable to be used in topical products. In fact, their properties were already known and exploited since prehistoric times with reports of its use in the treatment of wounds and as for cleaning the skin. This review paper emphasizes the importance of these minerals in use in cosmetics, which can perform various functions, both as an excipient or as an active component, and have been included in numerous products, such as skin care emulsions, facial masks, sunscreens, cleansers skin, shampoos and makeup products. The increase over recent years in the use of natural products, associated with a greater awareness of the need to preserve the environment, it has attracted increasing interest in clay minerals. Brazil, as a holder of one of the world's largest reserves from clay has the third biggest depository of patents in this area. Considering the wide potential use of clay minerals, it can be stated they are great opportunities for research and development of new cosmetic products.

Keywords: Clay minerals. Phyllosilicates. Cosmetic products.

REFERÊNCIAS

Aguzzi C, Cerezo P, Viseras C, Caramella C. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. Appl. Clay Sci; 2007;36:22–36.

Bech J. Les Terres Medicinals. Discurs per Reial Academia de Farmácia de Barcelona. Barcelona: Reial Académia de Farmácia de Barcelona-Generalitat de Catalunya; 1987. 105 p.

Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G. Handbook of clay Science. Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier; 2006;1:717-741.

Brasier MD, Matthewman R, McMahon S, Kilburn MR, Wacey D. Pumice from the ~3460 Ma Apex Basalt, Western Australia: A natural laboratory for the early biosphere. Precambrian Res. 2013;224:1-10.

Campos LEG. Balanço Mineral. Talco e Pirofilita. Departamento Nacional de Produção Mineral-Ministério de Minas e Energia. Brasília – DF; 2001.

Carretero MI. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review. Appl. Clay Sci; 2002;21:155–63.

Carretero MI, Gomes CSF, Tateo F. Clays and human health. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (editors). Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier; 2006. vol.1.

Carretero MI, Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part. I. Excipients and medical applications. Appl. Clay Sci; 2009;46:73-80.

Carretero MI, Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries. Part. II. Active ingrediets. Appl. Clay Sci; 2010;47:171-81.

Coelho ACV, Santos PS, Santos HS. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Quim. Nova. 2007;30(1):146-52.

Del Hoyo C, Rives V, Vicente MA. Thermal studies of pharmaceutical-clay systems. Part I. Montmorillonite-based systems. Thermochim Acta. 1996;286:89–103.

Estanqueiro M, Bossolani G, Amaral MH, Conceição J, Santos D, Sousa Lobo JM, Silva JB, Gomes CSF. Characterizing and evaluating the effectiveness of volcanic pumice exfoliants. Cosmetics & Toiletries. 2012;127(11):780-92.

Friberg SE, Goldsmith QL, Hilton ML. Theory of emulsion. In: Lieberman HA, Rieger MM, Banker GS (editors). Pharmaceutical dosage forms: Disperse systems. vol. 1. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker; 1995;1:53-90.

Gabriel DM. Vanishing and foundation creams. In: Harry RG (editor). Harry's Cosmetology. The Principles and Practice of Modern Cosmetics. 6th ed. London: Leonard Hill Books; 1973;1:83.

Galán E, Liso MJ, Forteza M. Minerales utilizados en la industria farmacéutica. Bol Soc Esp Min. 1985;8:369–78.

Galindo AL, Iborra CV & Gonzáles PC. Las arcillas em Farmacia, Cosmética y Balnearios. In: Suárez M, Vicente MA, Rives V, Sánches MJ (editors). Materiales arcillosos: de la geología a las nuevas aplicaciones. Salamanca; 2006.

Giammatteo M, Cipriani N, Corona L, Magaldi D, Pantaleoni G. Osservazioni sull'origine e la composizione chimico-mineralogica delle ''terre sigillate'' dell'Isola di Samo. Miner. Petrogr Acta.; 1997;327–337.

Gomes CSF. Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 1988.

Gomes CSF. Argilas: Aplicações na Indústria. Câmara de Lobos, RAM; 2002. 337 p.

Gomes CSF, Silva JBP. Beach Sand and Bentonite of Porto Santo´island: Potentialites for applications in geomedicine. Madeira rochas-divulgações científicas e culturais. Madeira: Funchal; 2001;60:145-9.

Gomes CSF, Silva JBP. Fatores naturais potenciadores do turismo de saúde na Ilha do Porto Santo, região autônoma da Madeira. In: III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Açores: Furnas; 2009.

Lipson SM, Stotzky G. Adsorption of reovirus to clay minerals: effects of cation-exchange capacity, cation saturation, and surface area. Appl Environ Microbiol. 1983; 46:673–82.

López-Galindo A, Viseras C. Pharmaceutical and cosmetic applications of clays. In: Wypych F, Satyanarayana KG (editors). Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. Elsevier; 2004;267-89.

López-Galindo A, Viseras C, Cerezo P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. Appl Clay Sci. 2007;36:51–63.

Maesen T, Kuperman AE, Uckrung IJ. Cosmetic and personal care products containing synthetic magnesium alumino-silicate clays; 2010. 892 p.

Mewis J, Macosko CW. Suspension rheology. In: Macosko CW (editor). Rheology: principles, measurements and applications. New York: VCH Pub.; 1994;425–74 p.

Murray HH, Keller WD. Kaolins, kaolins and kaolins. In: Murray H, Bundy W, Harvey C (Editors). Kaolin: Genesis and utilization. Clay Minerals Society. Colorado: Boulder; 1993;1–24 p.

Paiva LB, Morales AR, Valenzuela FRD. Organoclays: properties, preparation and applications. Appl Clay Sci. 2008;42:8–24.

Pena Ferreira MR, Santos D, Amaral MH, Silva JBP, Gomes JHCA, Gomes CSF. Desenvolvimento de formulações sólidas de produtos dermocosméticos utilizando pedra-pomes da Ilha de São Miguel. In.: III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Furnas, Açores. 2009.

Piniazkiewicz RJ, Mccarthy EF, Genco NA. Talc. In: Carr DD (editor). Industrial Minerals and Rocks. 6th ed. Littleton: Society of Mining, Metallurgy and Exploration; 1994. p. 1049–1069.

Rodrigues LAS, Figueiras A, Veiga F, Freitas RM, Nunes LCC, Silva Filho EC, Leite CMS. The systems containing clays and Clay minerals from modified drug release: a review. Colloids Surf B Biointerfaces. 2013;103:642–51.

Sampaio EPM. Minerologia do Solo. Departamento de Geociências. Universidade de Évora; 2006:1-21.

Schiffenbauer M, Stotzky G. Adsorption of coliphages T1 and T7 to clay minerals. Appl Environ Microbiol. 1982;43:590–6.

Schott, H. Controlled flocculation of coarse suspensions by colloidal dispersed solids I: interaction of bismuth subnitrate with bentonite. J Pharm Sci. 1976;65:855–61.

Silva RAO, Marques LGA, Simões ERB, Santos MRMC, Pessoa CO. Argilas na cosmetologia: Prospecção tecnológica baseada em patentes e artigos. Geintec; 2012;2 (2):174-86.

Silva PSC, Oliveira SMB, Farias L, Fávaro, DIT, Mazzilli, BP. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceutics and cosmetics. Appl Clay Sci. 2011;52:145–9.

Teixeira-Neto E, Teixeira-Neto AA. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Quim Nova. 2009;32(3):809-17.

Veniale F. Applicazioni e utilizzazioni medico-sanitarie di materiali argillosi (naturali e modificati). In: Morandi N, Dondi M (editor). Argille e Minerali delle Argille. Guida Allá Definizione di Caratteristiche e Proprietá pergli Usi Industriali. Corso di Formazione. Gruppo Ital. AIPEA. Rimini (Italy); 1997:205-39.

Viseras C, Aguzzi C, Cerezo P, López-Galindo A. Uses of Clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. Appl. Clay Sci.; 2007;36:37-50.

Yekeler M, Ulusoy U, Hiçyilmaz C. Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability. Powder Technol. 2004;140(1–2):68–78.

Zague V, Santos DA, Baby AR, Velasco MR. Argilas: natureza nas máscaras faciais. Cosmetics & Toiletries. 2007;19:64-6.

Recebido em 24 de setembro de 2013

Aceito em 18 de dezembro de 2013