BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL CAULINÍTICO/HALOISÍTICO DA REGIÃO DE CAMPO ALEGRE – SANTA CATARINA

Milena Kingeski de Medeiros (PIBIC), Sidnei Antonio Pianaro (Orientador), e-mail: sidnei.pianaro@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia de Materiais e Metalurgia – Materiais Não-Metálicos

Palavras-chave: Haloisita, caracterização, argila.

Resumo

O argilomineral haloisita devido a sua morfologia tubular apresenta importância tecnológica, uma delas é a liberação lenta de medicamentos, apesar de ainda ser pouco utilizada atualmente, devido a inexistência de uma tecnologia de baixo custo para o seu beneficiamento. Com a finalidade de se obter esse argilomineral na sua forma pura, a argila obtida de reservas de caulins da região de Campo Alegre – SC, passou por um processo de caracterização. Durante a pesquisa, foram empregadas técnicas físico-químicas de separação, além de um estudo de aditivos dispersantes, a análise do tamanho de suas partículas e o emprego de técnicas de caracterização do produto final obtido, sendo elas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Sua morfologia e tamanho de partículas foram analisados e discutidos ao passarem por diferentes condições de caracterização.

Introdução

A haloisita é um argilomineral de ocorrência natural, pertencente ao grupo do caulim. Apresenta fórmula molecular $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$, podendo ser encontrada nas cores: branco, branco amarelado, branco avermelhado, marrom branco e branco esverdeado. O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, no qual cada camada possui uma folha de tetratedros SiO_4 e uma de octaedros $Al_2(OH)_6$, esta chamada folha de gibsita, elas são ligadas entre si por um oxigênio em comum, fornecendo uma estrutura fortemente polar. (1,2)
Apesar das composições químicas da haloisita e caulinita serem semelhantes, há uma diferença na morfologia das partículas. A caulinita aparece como partículas lamelares de perfil hexagonal ou irregular, já a haloisita-$2H_2O$ aparece na forma de tubos ou cilindros. Na transição para a forma $2H_2O$ os tubos geralmente são achatados, trincam na direção longitudinal ou se desenrolam. Os Nanotubos de haloisita (HNTs) podem apresentar comprimento de de 2 a 100 nm, com diâmetros internos e externos que variam entre 10 a 40 nm e 40 a 70 nm. (1,2)
Nenhum material extraído da terra tem tantas e tão variadas aplicações como a argila e, essas aplicações, expandem-se para além do domínio da cerâmica. As argilas vêm sendo alvo de pesquisas pela Indústria Farmacêutica, e estudos recentes revelaram que a síntese de nanocompósitos formados a partir de biopolímeros e argilominerais possibilita um aumento na estabilidade e solubilidade de fármacos, melhorando, dessa forma, suas propriedades de liberação. As HNTs são materiais versáteis, que possuem alta resistência mecânica, tornando-os ideal

para a preparação de compósitos poliméricos para várias aplicações. Dessa forma, podem agir como suporte para modificar a liberação de fármacos de diferentes macromoléculas. Pela falta de uma tecnologia de baixo custo de beneficiamento do argilomineral, já que quando encontrado nas reservas naturais, geralmente não está no seu estado puro, a haloisita ainda é pouco aplicada em processos que envolvem o estudo de nanotecnologias. (2,3,4)

Materiais e Métodos

Foram usadas duas amostras de argila contendo o argilomineral haloisita, de coloração branca, denominadas de A50 e A100, ambas retiradas da região de Campo Alegre, SC.

O método experimental consistia na tentativa de purificação do argilomineral haloisita. Para isso, pesou-se 1 kg de haloisita e triturou-se toda a argila no moinho martelo, depois pesou-se novamente. O material triturado era colocado em um béquer e acrescentado a ele 2 L de água destilada, formando uma suspensão.

O pH foi corrigido entre 11-12 utilizando hidróxido de amônio (NH_4OH) e adicionou-se 2 g de agente dispersante Poliacrilato de amônio. Transferiu-se a solução para outro béquer e aqueceu-se sob agitação constante até aproximadamente 65°C e então por mais 30 minutos sem que excedesse o valor de 80°C. Filtrou-se a suspensão em peneiras de 60 e 400 Mesh, e o filtrado foi deixado em repouso por 24 horas para que ocorresse decantação. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa a 105ºC até atingir peso constante. O método foi realizado na proporção argila/água de 1:2 (p/v). Feito isso, foi retirado e peneirado na 400 Mesh. Realizou-se a centrifugação do sobrenadante, e então foram coletadas amostras do precipitado e do sobrenadante para realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Difração de Raios X (DRX). Análises do tamanho de partículas também foram realizadas para diferentes etapas do processo.

O procedimento experimental foi repetido variando-se algumas condições: foi realizado sem a adição do NH_4OH. Também foi testado usando pH 4 e pH 9, nesses dois casos, o sobrenadante foi passado na peneira de 635 Mesh, com agitação constante durante 1h na temperatura de 80°C e deixando decantar por 48h na proporção argila/água de 1:10 (p/v) e também para a proporção 2:10 (p/v).

O DRX foi realizado para a amostra que havia sido adicionado NH_4OH e dispersante e para outra que não havia sido adicionado o NH_4OH, somente o dispersante e também para a haloisita apenas moída, sem ter passado pelo processo de purificação.

Resultados e Discussão

Foi realizada a análise granulométrica para amostras da argila A50, coletadas em diferentes etapas do processo de purificação. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Análise do tamaho de partículas da argila A50.

Amostra	D_{50} (nm)	D_{10} – D_{100} (nm)
1° Peneiramento (com NH_4OH)	520	419 – 797
2° Peneiramento (com NH_4OH)	384	223,8 – 735
3° Peneiramento	441	291 – 813

(com NH_4OH)		
Sem NH_4OH	512	450 - 604

A análise do tamanho de partículas apresentou divergências nos resultados como é possível perceber pelos valores mostrados. As amostras apresentaram um intervalo grande de tamanhos, o que é um indicativo da presença de um elevado número de impurezas. Com relação a adição do NH_4OH, foi possível notar que sua presença influenciou na dispersão dos HNTs, pois notou-se que o menor tamanho de partícula obtido para as amostras analisadas com a adição de NH_4OH ainda é um valor inferior ao da amostra que não possui NH_4OH.
Assim, pretendendo saber um pouco mais da influência do NH_4OH na dispersão dos nanotubos de haloisita, realizou-se um MEV da amostra A50 sem adição de NH_4OH na proporção de 1:2 (p/v). Ao observar as imagens notou-se a presença de nanotubos, o que indica que o argilomineral haloisita faz parte da composição da amostra. Os HNTs se encontram de maneira dispersa, porém em uma quantidade muito pequena para a finalidade pretendida.
Com o objetivo de se obter uma maior quantidade de haloisita, decidiu-se fazer novos MEVs modificando dessa vez o pH, anteriormente usado entre 11 e 12, e agora como mostrado na Figura 1 e na Figura 2 a seguir, com pH=4 e pH=9. O processo foi realizado para a argila A50 e para a A100, respectivamente, com a finalidade de comparação de resultados.

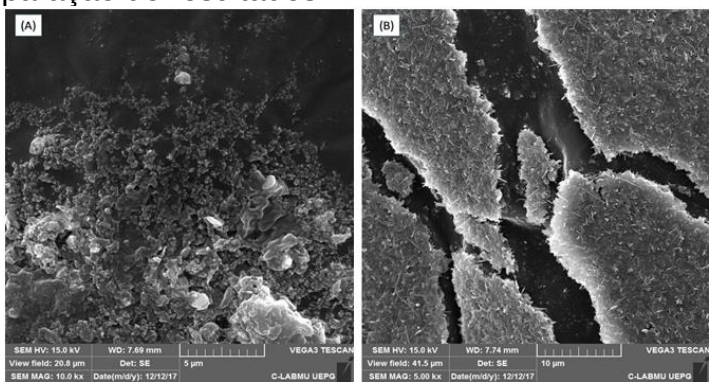


Figura 1 – Morfologias da argila A50 com pH 4 (A); e pH 9 (B).

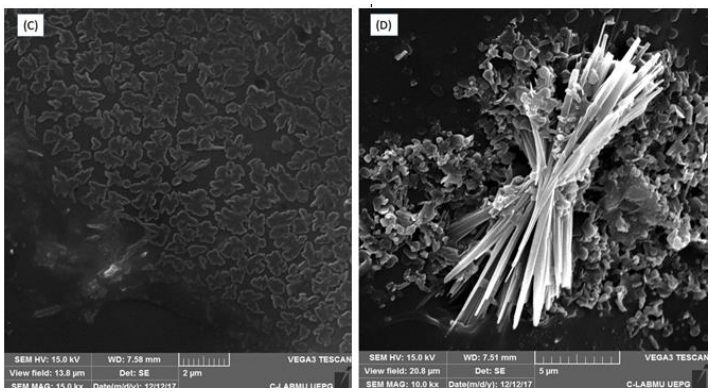


Figura 2 – Morfologias da argila A100 com pH 4 (C); e pH 9 (D).

É possível visualizar que para as duas amostras que possuem pH 4 (A e C) a presença de nanotubos não foi notada, ou seja, a haloisita não foi constatada para esse valor de pH. Porém, para as amostras testadas com pH 9 (B e D) é possível ver nanotubos nas imagens. Na imagem D eles estão bem visíveis, porém muito aglomerados, o que não é eficaz para a finalidade pretendida, que busca a maior

dispersão dos HNTs. Na imagem B os HNTs apesar de estarem presentes em maior quantidade, estão com difícil visualização, isso pode ser decorrente da presença de uma grande quantidade de fase amorfa na amostra. Ao realizar o DRX dessa amostra verificou-se a presença dessa fase amorfa, o que dificultou a visualização e compreensão dos resultados, também foi possível encontrar a fase de gibsita.
Novos testes foram feitos para a argila A50, dessa vez variando-se a proporção argila/água, anteriormente realizada na proporção 1:2 (p/v) e agora nas de 1:10 (p/v) e 2:10 (p/v). Notou-se uma grande semelhança entre todas as morfologias analisadas pelas imagens feitas com o MEV. Todas apresentaram alguns nanotubos de haloisita espalhados pela composição da argila A50, porém em pequena quantidade. Logo, a centrifugação não influenciou em nenhuma das amostras, sendo possível descartar essa etapa da preparação experimental da argila.
Ao comparar os MEVs notou-se uma diferença na dispersão dos nanotubos, isso pode ter sido influenciado por dois fatores: a presença do NH_4OH e o fato da proporção argila/água ter sido diferente. As amostras feitas com menor quantidade de argila apresentaram melhores resultados de dispersão.

Conclusões

Apesar das inúmeras tentativas e diferentes condições usadas na preparação da argila, o resultado do processo de purificação se mostrou ainda pouco eficaz. A quantidade de nanotubos encontrados em todos os MEVs foi pequena para a finalidade pretendida e, em alguns casos, os HTNs estavam muito aglomerados. Notou-se que o de NH_4OH influencia na dispersão dos nanotubos de haloisita quando analisado os tamanhos de partículas em diferentes condições. Para pH=4 não foi detectada a presença da haloisita, apenas para pH a partir de 9. Foi comprovado que a centrifugação não interfere nos resultados, assim essa etapa pode ser retirada do processo de purificação da haloisita. Verificou-se também que amostras preparadas com uma proporção menor de haloisita apresentaram melhores resultados de dispersão.

Agradecimentos

Agradecimento ao Professor Dr. Sidnei Antonio Pianaro pela oportunidade de realizar esse projeto, orientação e ensinamentos durante todo processo de pesquisa. Agradeço também a Professora Drª. Priscileila Colerato Ferrari, da área farmacêutica da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que também contribuiu muito na realização do projeto.

Referências

(1) SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2.ed.rev.ampl. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. Vol. 1.
(2) GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação CalousteGulbenkian, 1988.
(3) ARAUJO, Francielle Feijó. **Estudos preliminares para a obtenção de nanocompósitos de haloisita e quitosana para a obtenção para a liberação modificada de fármacos**. 2014. 66f. Monografia (Curso de Farmácia). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
(4) DORNELAS, C. B. et al. Avaliação de derivados poliméricos intercalados em montmorilonita organofílica na preparação de novos materiais de uso farmacêutico. Polímeros**, São Carlos**, v.18, n.3, p. 222-229, 2008.