



COPPE/UFRJ

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ATAPULGITA VISANDO SEU USO EM
MÁSCARAS FACIAIS E PARA REFORÇO EM COMPÓSITOS COM PVA

Renata Nunes Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Glória de Almeida Soares

Ledjane Silva Barreto

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2010

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ATAPULGITA VISANDO SEU USO EM
MÁSCARAS FACIAIS E PARA REFORÇO EM COMPÓSITOS COM PVA

Renata Nunes Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Glória de Almeida Soares, D.Sc.

Prof. Ledjane Silva Barreto, D.Sc.

Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Caio Márcio Paranhos da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

Oliveira, Renata Nunes

Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA / Renata Nunes Oliveira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIV, 100. p. 29,7 cm.

Orientadora: Glória de Almeida Soares

Ledjane Silva Barreto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 90-100.

1. Atapulgita. 2. Máscara Facial. 3. Hidrogel compósito. I. Soares, Glória de Almeida, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.

Título

“Embora ninguém possa voltar atrás e
fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim”

Chico Xavier

“Isso também passa”

Maria de Nazaré - Chico Xavier

*À Deus e aos Amigos Espirituais,
encarnados e desencarnados.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Deus e aos Bons Espíritos (encarnados e desencarnados) pelo imenso Amor. Sentimento que resume todas as virtudes do coração, que alimenta a alma, renova alegria e traz Luz aos dias mais sombrios.

Agradecer também a minha família, por todo amor, compreensão e fé. Às professoras Glória Soares e Ledjane Barreto pela orientação, paciência e carinho. Agradeço também à todos os Professores, por toda dedicação e boa-vontade. Aos Técnicos e à Secretaria de Curso, companheiros todos esses anos, pela incansável ajuda fraternal.

Queridos amigos e colegas, meu coração não permite escolher alguns de vocês para algumas breves palavras de agradecimento. Agradeço toda ajuda e cooperação sempre! Peço desculpas a cada coração, mas como irmãos que somos, seria a meu ver, injusto privilegiar alguns dentre vós. Perdoem-me, por caridade. Cada um de vocês é, para mim, especial e único. Entretanto, ousou dizer: levo comigo seus mais ternos sorrisos e abraços, dentre tantos gestos de carinho, que são tesouro vivo em minha'alma. Muito obrigada, de coração!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ATAPULGITA VISANDO SEU USO EM MÁSCARAS FACIAIS E PARA REFORÇO EM COMPÓSITOS COM PVA

Renata Nunes Oliveira

Fevereiro / 2010

Orientadoras: Gloria de Almeida Soares.

Ledjane Silva Barreto.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Foi estudada a purificação de atapulgita de Guadalupe, Piauí, para possível aplicação em cosméticos e curativos. A remoção de impurezas agregadas e nos canais estruturais foi realizada através de ativação ácida. A partir de planejamento de experimentos a argila foi colocada em soluções ácidas (H_2SO_4 e HCl) em diferentes concentrações (1M e 5M) por diferentes intervalos de tempo (1h e 5h) e temperaturas (25°C e 70°C). Os resultados de área superficial foram considerados a resposta do tratamento. A maior área ($282m^2/g$) foi encontrada para amostra tratada em 5M H_2SO_4 por 1h a 70°C. Como não há uma normatização para máscaras faciais, a metodologia aplicada foi a comparar a atapulgita com produtos comerciais. Para tal, esses foram caracterizados estrutural e quimicamente. Em adição, por apresentar grande área superficial e sítios adsorptivos, atapulgita seria bom candidato a reforço inorgânico em hidrogéis de PVA que poderiam ser utilizados em curativos. Foram estudadas diferentes quantidades de argila (1 e 5% em massa, em relação ao peso do polímero) e o ponto ótimo entre resistência mecânica, grau de intumescimento e flexibilidade foram os géis reforçados com 1% em massa.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

TREATMENT AND CHARACTERIZATION OF ATTAPULGITE IN ORDER TO APPLY IT AS FACIAL MASKS AND AS REINFORCEMENT IN PVA COMPOSITES.

Renata Nunes Oliveira

February / 2010

Advisors: Gloria de Almeida Soares.

Ledjane Silva Barreto.

Department: Metallurgical and Material Engineering

Purification of Attapulgite from Guadalupe, was studied in order to apply it in cosmetics and wound healing. Acid activation was used to remove the aggregated materials and the impurities inside structural channels. Following a factorial planning, the clay was immersed in acid solutions (HCl and H₂SO₄) with different concentrations (1M and 5M) during different periods of time (1h and 5h) at different temperatures (25°C and 70°C). The results of specific area were considered the response of the treatment and the biggest area (282m²/g) was found in the sample submitted to 5M of H₂SO₄ for 1h at 70°C. Since there are no official rules to facial masks production, the methodology used was comparing attapulgite to commercial products. These products were structural and chemically characterized. Once attapulgite has high specific area and sorptive sites, it could be an inorganic reinforcement in PVA hydrogels to be used as wound healing. Different amounts of the clay (1 to 5 wt%) were studied and the better condition of mechanical properties, swelling behavior and ductility was found in composite gels containing 1wt% of attapulgite.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. ARGILA	4
II.1.1. ARGILOMINERAIS	6
II.1.2. ARGILAS FIBROSAS	8
II.1.3. SEPIOLITA	10
II.1.4. ATAPULGITA	12
II.1.5. ATIVAÇÃO ÁCIDA	16
II.2. COSMÉTICOS - MÁSCARAS FACIAIS	19
II.3. CURATIVOS PARA FERIDAS E QUEIMADURAS	22
II.3.1. CURATIVOS À BASE DE HIDROGÉIS	23
II.3.2. HIDROGÉIS DE PVA	27
II.3.3. HIDROGÉIS COMPÓSITOS	31
CAPÍTULO III - OBJETIVOS	34
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	35
IV.1. ARGILAS COMERCIAIS DE USO EM MÁSCARAS FACIAIS	35
IV.2. ATAPULGITA	36
IV.3. HIDROGÉIS COMPÓSITOS	41
CAPÍTULO V - RESULTADOS	46
V.1. MÁSCARAS FACIAIS	46

V.2. CARACTERIZAÇÃO DA ATAPULGITA	53
V.2.1. ARGILA COMO RECEBIDA	53
V.2.2. ATIVAÇÃO ÁCIDA	59
V.3. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMPÓSITOS	75
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	88
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES FUTURAS	89
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICOS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1	Estrutura das argilas fibrosas - adaptada de: BAILEY (1980).	8
Figura II.2	Canais estruturais. adaptada de: BAILEY (1980).	9
Figura II.3	Sítios de adsorção na superfície.	10
Figura II.4	Estrutura da sepiolita	11
Figura II.5	Estrutura cristalina da atapulgita.	13
Figura II.6	Crescimento de PVA sobre carga inorgânica.	32
Figura IV.1	Partícula sedimentando na vertical.	38
Figura IV.2	Partícula sedimentando na horizontal.	38
Figura V.1	MEV/EDS das argilas comerciais.	48
Figura V.2	Difratogramas das amostras: (a) F1, (b) F2, (c) J1, (d) J2.	51
Figura V.3	EDS da argila como recebida.	53
Figura V.4	DRX da argila como recebida. A = atapulgita, D = dolomita, Q = quartzo.	54
Figura V.5	Amostra CR e após sedimentação.	55
Figura V.6	DRX da fração fina.	55
Figura V.7	Difratograma atapulgita: comparação da argila somente sedimentada e argila após tratamento ácido para remoção de dolomita.	57
Figura V.8	MEV/EDS da atapulgita tratada em 1M H ₂ SO ₄ por 5 min.	57
Figura V.9	MET/EDS da atapulgita sem dolomita.	58
Figura V.10	Difratograma das amostras ativadas em H ₂ SO ₄ .	59
Figura V.11	FTIR das amostras ativadas em H ₂ SO ₄ .	60

Figura V.12	EDS das amostras ativadas em H ₂ SO ₄ .	64
Figura V.13	(a) Gráfico Pareto e (b) Cubo dos resultados de área da ativação em H ₂ SO ₄ .	66
Figura V.14	MET/EDS da amostra 5M / 5h / 70C.	67
Figura V.15	MET/EDS das fibras de 5M / 1h / 70C em H ₂ SO ₄ .	68
Figura V.16	MET de partícula agregada as fibras na amostra 5M / 1h / 70C H ₂ SO ₄ .	69
Figura V.17	Difratograma da atapulgita ativada em HCl.	70
Figura V.18	FTIR das argilas ativadas em HCl.	71
Figura V.19	Gráfico Pareto da ativação com HCl.	73
Figura V.20	MET/EDS da amostra 5M / 70C.	74
Figura V.21	Razão de Intumescimento da primeira seqüência de géis.	75
Figura V.22	Figura V.22 – GIE e FG das amostras da primeira seqüência.	76
Figura V.23	DRX das amostras da primeira seqüência.	77
Figura V.24	MEV dos filmes compósitos.	79
Figura V.25	Gráfico pareto dos efeitos para o GIE dos géis.	80
Figura V.26	GIE e FG da segunda seqüência de experimentos.	81
Figura V.27	Razão de Intumescimento da terceira seqüência de experimentos.	82
Figura V.28	GIE e FG da terceira seqüência de experimentos.	83
Figura V.29	DRX das amostras da terceira seqüência de experimentos.	83
Figura V.30	DSC das amostras do terceiro experimento.	85
Figura V.31	Ensaio de tração das amostras do 3º experimento.	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Composição das atapulgitas teórica e de Guadalupe.	15
Tabela II.2	Bandas de FTIR do espectro da atapulgita.	18
Tabela IV.1	Dados do fabricante para argilas comerciais.	35
Tabela IV.2	Planejamento de experimentos para o H ₂ SO ₄ .	39
Tabela IV.3	Planejamento de experimentos para HCl.	41
Tabela IV.4	Planejamento fatorial para produção dos géis compósitos.	43
Tabela IV.5	Segunda série de experimentos de géis.	44
Tabela IV.6	Terceira seqüência de géis.	44
Tabela V.1	EDS das amostras comerciais, indicando os elementos presentes.	48
Tabela V.2	FRX das amostras comerciais. Massas percentuais dos óxidos abaixo de 1% não foram incluídos.	49
Tabela V.3	Análise comparativa das amostras. Estão os dados superiores a 1%.	52
Tabela V.4	FRX da atapulgita após sedimentação.	56
Tabela V.5	FTIR das amostras ativadas em H ₂ SO ₄ .	62
Tabela V.6	Resultados de BET da atapulgita antes e após ativação com H ₂ SO ₄ .	65
Tabela V.7	FRX das amostras CR e 5M/1h/70C em H ₂ SO ₄ .	69
Tabela V.8	Bandas de FTIR das amostras ativadas em HCl.	71
Tabela V.9	Área superficial das amostras tratadas em HCl.	72
Tabela V.10	FRX das amostras padrão e 5M / 70C.	74
Tabela V.11	Grau de cristalinidade das amostras da primeira seqüência.	78
Tabela V.12	Tamanho aparente de cristalito da segunda seqüência de amostras	81
Tabela V.13	Cristalitos da terceira seqüência de experimentos.	84

Tabela V.14	DSC das amostras do terceiro experimento.	85
Tabela V.15	Resultados do ensaio de tração do 3º experimento.	86

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Argilas são materiais conhecidos pelo homem desde a pré-história. São aluminossilicatos, normalmente com estrutura em camadas. Sua estrutura, combinada com as substituições isomórficas, torna os argilominerais materiais versáteis. Esses materiais estão presentes desde tijolos para construção até como medicamentos para remoção de venenos no intestino.

Não há como datar o primeiro uso de argilas em tratamento da saúde, entretanto, sabe-se que no antigo Egito se utilizava “lamas” para curas. Com o avanço tecnológico, argilominerais passaram a figurar como peças principais de linhas de pesquisa em laboratórios sérios. Alterações químicas e estruturais, misturas e dispersões aumentaram o grau de pureza e qualidade desses materiais e viabilizaram seu uso como materiais de ponta.

Argilas podem ser divididas em dois grupos, conforme a estrutura cristalina: argilas lamelares e fibrosas. O grupo de argilas fibrosas é composto de atapulgita e sepiolita apenas. Esses argilominerais têm como característica, além da morfologia fibrosa, estrutura de canais que se prolongam por toda fibra. Como consequência, essas argilas têm grande área superficial e muitos sítios para adsorção.

Em 1982 foi descoberto um sítio de 70km² de atapulgita em Guadalupe, Piauí. Desde então, pesquisas utilizando essa argila como fluido de perfuração para poços de petróleo, como materiais para descolorimento de óleos vegetais e mesmo como fármacos intestinais foram desenvolvidas no Brasil.

A pesquisa em materiais aplicados em saúde no Brasil cresce, bem como a necessidade do SUS de produtos de baixo custo e eficazes. Outro ramo da saúde que

recebe atenção dos brasileiros são os cosméticos. Em um país em que a expectativa de vida aumenta dia a dia, cada vez mais as pessoas buscam melhor qualidade de vida e estética.

Por ser nacional e de relativo baixo custo, atapulgita poderia ser aproveitada para diferentes aplicações. Um dos ramos ainda que quase artesanais no Brasil é a aplicação de argilas para máscaras faciais, pois não há uma legislação específica que permita um controle de qualidade dos materiais empregados, nem uma normatização para esses produtos.

Essa argila, por ter uma alta área específica e sítios para adsorção, poderia ser um candidato à máscara facial. Para tal feito, uma das formas mais simples e eficazes para adequar a argila aos produtos comerciais seria estudar esses produtos de forma a achar um padrão a ser seguido.

Argilas, entretanto, por serem materiais naturais, têm impurezas agregadas e, no caso da atapulgita, algumas preenchendo os canais. Dentre as principais impurezas agregadas estão quartzo e dolomita. Para aplicação no organismo, a remoção dessas impurezas diminui, em parte, riscos de contaminação. Quartzo pode ser retirado por sedimentação e dolomita através de tratamento químico, inclusive através do tratamento de ativação ácida, que é também efetivo na remoção de impurezas presentes nos canais da argila.

Essa argila purificada poderia ser empregada como máscara facial. Contudo, a faixa de tamanho das partículas de atapulgita é larga e fibras superiores a 5 μ m quando inaladas são consideradas potencialmente carcinogênicas, tal fator pode ser um limitante a sua aplicação. Entretanto, quando em uma dispersão ou em uma matriz, tal perigo deixa de existir.

Uma das aplicações de argilas que tem sido ostensivamente estudada é como carga inorgânica de hidrogéis, especialmente a montmorilonita por ser biocompatível e ter

capacidade de esfoliação. Hidrogéis são redes poliméricas que incham em meio aquoso mantendo a integridade estrutural durante o tempo de sua aplicação. São produzidos costumeiramente na forma de filmes a serem utilizados como curativos e para liberação controlada de fármacos no organismo.

Esses hidrogéis podem ser física ou quimicamente reticulados. Polímeros semicristalinos como o PVA, quando fisicamente reticulados, tem como pontos de reticulação, os cristalitos. Nesses géis a argila serve como substrato para formação dos cristalitos, o que acarreta aumento da resistência mecânica, mantendo a plasticidade do polímero.

Uma vez que atapulgita apresenta grande área superficial, ao incorporá-la ao PVA, haveria muitos locais para formação de cristalitos, o que levaria ao aumento de resistência mecânica dos filmes.

O intuito do presente trabalho é a purificação de atapulgita oriunda do Piauí, estudo da viabilidade da mesma como base para máscara facial e sua efetividade como reforço inorgânico em hidrogéis de PVA.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. ARGILAS

Argilas são utilizadas desde os primórdios da humanidade. Artigos rupestres, como vasos de barro, louças, ajudaram o homem a desvendar seu passado e perceber o avanço da humanidade ao longo dos milênios. Em particular no Brasil, argila está presente não apenas na cultura indígena, nas mais antigas construções, mas também na linguagem popular.

“Retira o barro da beira do rio, guarda-o em uma folha de árvore. A região é de manguezal. As mãos de um velho índio o moldam com destreza. Ali, sobre a trama da folha da bananeira, um vaso começa a tomar forma. Com cuidado, as mãos talhadas pela experiência, transformam a forma em beleza. Ele lava suas mãos e, sem secá-las, contorna o vaso carinhosamente. Não há mais falhas ou reentrâncias nas bordas. Põe para secar. Esfrega uma pedrinha sem pontas em toda volta do pote. O acabamento está perfeito. Sobre folhas secas de bananeira, coloca um pouco de brasas dentro do pote e o restante das brasas, ele joga nas folhas. Fogueira acesa, mais folhas tampam o pote. Queima. As tintas, retiradas de pedras e folhas são preparadas sobre outras pedras. Da folha da bananeira vêm às cerdas do pincel. As mãos precisas talham linha a linha. Trabalho silencioso, paciente. Uma pedra de cera, presa na ponta de uma vara, derrete no fogo. A cera derretida torna-se o verniz que protege a tinta e deixa o vaso mais bonito” - Arte Asurini, Xingu.

“Não quero isso, não! Foi feito nas coxas!”. A expressão idiomática “feito nas coxas” - feito sem cuidado – tem origem na produção artesanal de telhas de barro, século XVI. As telhas eram moldadas nas coxas dos escravos e *“como os escravos variavam de tamanho e*

de porte físico, as telhas ficavam todas desiguais devido aos diferentes tipos de coxas. Daí a expressão: fazendo nas coxas, ou seja, de qualquer jeito” (ALVAREZ, 2007).

O “barro” está presente na cultura indígena, no período escravocrata brasileiro, nas obras de renomados artistas, nas casas de pau a pique do interior do país e também nos projetos de bioarquitetura. A versatilidade das argilas; a possibilidade de manipulação desses materiais de forma que atinjam as propriedades necessárias para dada aplicação; serem materiais naturais de composição química simples e o baixo custo trouxe esses materiais para o holofote da ciência.

Para certas aplicações são necessários alguns tratamentos para que as argilas possam ser utilizadas. Entender a organização atômica nesses materiais e seu comportamento em diferentes condições permite determinar parâmetros de processamento e transformá-la em produto de maior valor agregado.

Argilas são resultado da alteração dos silicatos de alumínio componentes das rochas do planeta. São materiais compostos de partículas de argilominerais. É comum encontrar diferentes argilominerais no mesmo depósito de argila (ABREU, 1973). De acordo com AGUIAR et al. (2002) argila é um *“Material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água”*.

Por serem materiais naturais, normalmente algumas impurezas estão presentes nas argilas, como quartzo, feldspato e mica. A retirada desses materiais ocorre no primeiro beneficiamento da argila, que consiste de lavagem e decantação (ABREU, 1973).

II.1.1. ARGILOMINERAIS

De acordo com ABREU (1973) argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, em que magnésio e ferro substituem o alumínio total ou parcialmente. Podem conter cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos.

Esses silicatos de Al/Mg/Fe hidratados apresentam estrutura cristalina em camadas (filossilicatos): camadas de tetraedros de silício – parcialmente substituídos por Al^{3+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} - organizados de forma hexagonal; e camadas de octaédros de alumínio, parcialmente substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e por vezes, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ . Os vértices desses polígonos são constituídos de oxigênio e hidroxilas, circundados por pequenos cátions. A carga negativa na superfície das argilas é resultado dessas substituições isomórficas (AGUIAR et al., 2002; COELHO et al., 2007).

As camadas dos argilominerais de estrutura lamelar podem se organizar de diferentes formas, sendo classificados, segundo a estrutura cristalina, em: camadas 1:1, em que uma camada de tetraedros é seguida de camada octaédrica, e camadas 2:1, nas quais a cada duas camadas tetraédricas, tem-se camada octaédrica. As ligações intramelares são fortes e as interlamelares, fracas (AGUIAR et al., 2002; COELHO et al., 2007).

As argilas com estrutura 1:1 são compostas pelos grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. Com estrutura 2:1 estão os grupos do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, e da palygorsquita (COELHO et al., 2007).

O Comité International Pour l'étude des Argiles / CIPEA classifica os argilominerais segundo suas estruturas, lamelares ou fibrosas. O grupo das argilas fibrosas é constituído de apenas dois argilominerais: palygorsquita (ou atapulgita) e sepiolita (AGUIAR et al., 2002; FRANK-KAMENETSK, 1960).

Argilominerais apresentam propriedades características que os tornam bons materiais de engenharia. Algumas dessas propriedades estão listadas abaixo.

* Capacidade de troca catiônica: resultado das substituições isomórficas na rede. Quanto maior a valência e menor o grau de hidratação do íon em solução, maior a capacidade de troca (AGUIAR et al., 2002).

* Tamanho de partículas: comumente argilas são compostas de pequenas partículas fracamente ligadas, em que o grupo composto de partículas menores que 2 μ m é chamado “fração argila” (ABREU, 1973; LÓPEZ-GALINDO et al., 2007).

* Plasticidade: quando umedecida, torna-se plástica, mantendo a forma após secagem. Tal propriedade é resultado do efeito da camada de água que exerce ação lubrificante entre as partículas, permitindo seu deslizamento (ABREU, 1973).

* Tixotropia: argilas coloidais dispersas em água em adequada concentração adquirem estado gel em repouso e retornam ao estado sol quando sob tensão ao longo do tempo (ABREU, 1973).

* Apresentam pequena ou nula toxicidade (CHOY et al., 2007).

Em decorrência das numerosas propriedades, esse material abrange vasto campo de utilização, tal como: tijolos, telhas, artigos de cerâmica vermelha, em louças e porcelanas, fornece sílica, alumina e ferro para formação dos constituintes do cimento portland; está presente em lamas para lubrificação de brocas usadas na sondagem de petróleo; aquelas argilas com propriedades descorantes e desodorantes são utilizadas no refino de petróleo; caulinita é usada como carga para certos tipos de papel. Além disso, argilas são também usadas como carga na indústria de plásticos, tintas, produtos farmacêuticos; entre outros (ABREU, 1973; AGUIAR et al., 2002).

O uso de argilominerais para uma aplicação específica é dependente da estrutura e da composição química dos mesmos. No campo da saúde, argilas são usadas como excipientes e como substâncias com atividade biológica em certas formulações. Dentre os

argilominerais, apenas caulinitas, esmectitas e argilas fibrosas (atapulgita) são utilizadas em produtos farmacêuticos e cosméticos. Tais aplicações dessas argilas são viáveis devido à alta área específica, a capacidade de sorção, propriedades reológicas, inércia química e baixa ou nula toxicidade. Compósitos poliméricos carregados com montmorilonita têm sido estudados para aplicação em sistemas de liberação controlada (DORNELLAS et al., 2008; LÓPEZ-GALINDO et al., 2007; CARRETERO, 2002).

Neste trabalho as argilas fibrosas terão especial atenção devido a sua morfologia e a sua estrutura. Devido a grande área superficial e a alta capacidade de adsorção são bons candidatos para aplicação em variados ramos da saúde.

II.1.2. ARGILAS FIBROSAS

Argilas fibrosas podem também ser classificadas como terra *fuller* - argilas que tem capacidade de sorção e de descoloração, aplicadas no descoloramento de óleos (MURRAY, 2000)

Esses materiais de estrutura 2:1 apresentam camadas tetraédricas e octaédricas que se estendem por todo comprimento da fibra (eixo c) - Figura II.1. Ao observar a seção reta (a,b), nota-se que as camadas são periodicamente interrompidas. Pode-se assim considerar que fitas de tetraedros e fitas de octaedros, sobrepostas, se estendem por todo comprimento da partícula (AL-ANI e SARAPÄÄ, 2008).

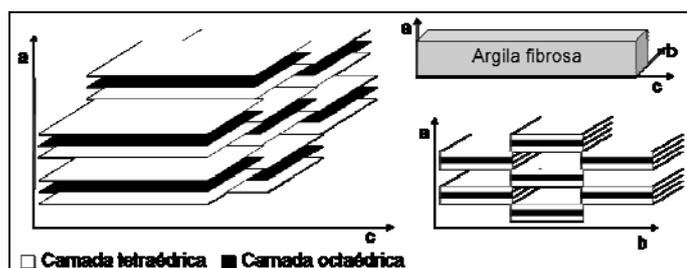


Figura II.1 - Estrutura das argilas fibrosas - adaptada de: BAILEY (1980).

Em decorrência da organização das camadas, são formados canais estruturais que se prolongam por todo comprimento da fibra. Nesses canais, oxigênios dos vértices dos tetraedros de silício estão expostos, bem como moléculas de água atraídas pelo magnésio - Figura II.2.

As camadas tetraédricas são conectadas por íons magnésio (Mg^{2+}),- parcialmente substituídos pelo alumínio (Al^{3+}),- que se ligam a oxigênio (ápices dos tetraedros) e às hidroxilas, completando a configuração octaédrica.

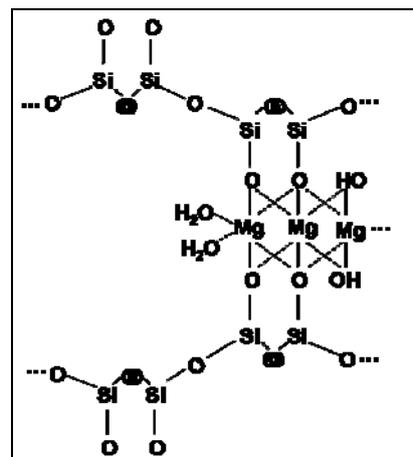


Figura II.2 - Canais estruturais.
adaptada de: BAILEY (1980).

O balanço de carga dos octaedros e dos tetraedros (devido às substituições isomórficas) é conseguido com cátions de compensação da rede (Na^+ , K^+ , Ca^+), prótons e moléculas de água (AL-FUTAISI et al., 2007; GALAN, 1996, KREKELER et al., 2008; LÓPEZ-GALINDO et al., 2007).

Os grupamentos OH ligados ao magnésio são chamados de água de coordenação. Essa água completa a coordenação seis do cátion octaédrico. As bordas das camadas octaédricas (expostas nos canais) apresentam moléculas de H_2O ligadas aos Mg^{2+} - água de cristalização. Por fim, no espaço dos canais, há moléculas de água adsorvidas - água zeolítica (AUGSBURGER et al., 1998; BALTAR et al., 2004 ; FROST e MENDELOVICI, 2006 ; SANTOS, 1975; SUÁREZ BARRIOS et al., 1995; VISERAS et al., 1999).

A morfologia fibrosa e a presença dos canais justificam a grande área superficial apresentada por essas argilas. Como conseqüência da elevada área superficial e da presença de cátions trocáveis (cátions de compensação), as fibras apresentam muitos sítios para adsorção. Os principais são os oxigênios e OH_2 expostos nos canais e oxigênios

expostos na superfície (Figura II.3). Tais são as razões das propriedades adsorptivas dessas argilas (MURRAY, 2000; LUZ e ALMEIDA, 2005).

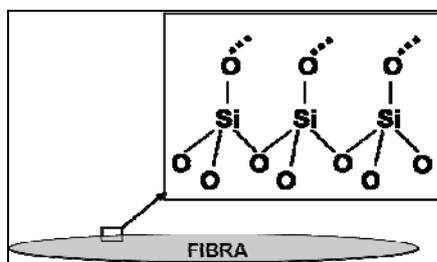


Figura II.3 - Sítios de adsorção na superfície.

A composição química das argilas fibrosas varia de acordo com o contexto geológico dos depósitos. Normalmente estão associadas a impurezas como carbonatos, quartzo, mica e esmectitas (LÓPEZ-GALINDO et al. 2007).

Os principais usos dessas argilas são: fluido de perfuração, *pet litter* (adsorvente de despejos fisiológicos de animais domésticos), descoloramento de óleos, aplicações farmacêuticas, carreador de fertilizantes e defensivos agrícolas, aditivo de alimentação animal, etc (LUZ e ALMEIDA, 2005).

II.1.3. SEPIOLITA

Na natureza, os microcristais de sepiolita ocorrem em feixes de agulhas alongadas e flexíveis que dispersam facilmente em água ou em outro solvente polar, produzindo um reticulado tridimensional que ocupa todo o líquido; em concentrações elevadas, há a formação de géis tixotrópicos (COELHO e SANTOS, 2007).

Essa argila apresenta estrutura 2:1, na qual a cada seis tetraedros (SiO_4), há inversão de 180° na camada, formando canais que se prolongam por toda fibra (eixo c).-
 Figura II.4 (AL-ANI e SARAPÄÄ, 2008).

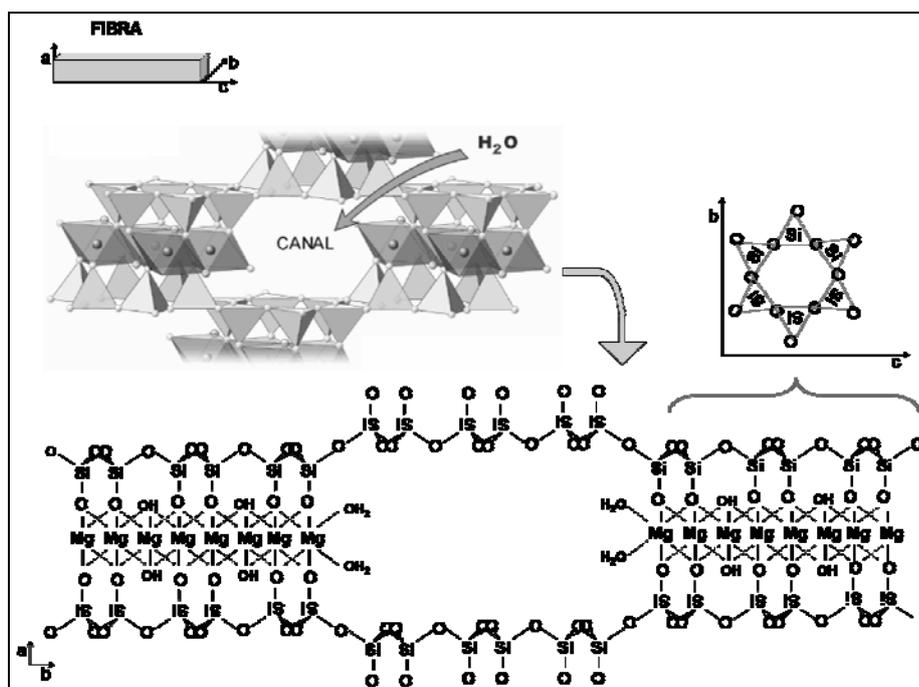


Figura II.4 - Estrutura da sepiolita - adaptada de: BAILEY (1980) e
platea.pntic.mec.es/~cmarti3/INSTAL/TOLSA/mineral.htm - acesso: 03 nov. 2009.

A fórmula $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foi proposta por SANTOS, 1975. Seus canais podem apresentar seção reta com dimensões $(5 \times 11) \text{ \AA}$ aproximadamente (FROST et al., 2001).

Apresenta grande área superficial ($\sim 300\text{m}^2/\text{g}$) e grupos disponíveis para adsorção previamente citados - a grande área específica e a presença desses sítios dão as propriedades sorventes da argila e a alta energia de superfície. Dentre os seus usos específicos estão: adsorvente industrial; filtros de cigarros; suporte de catalisadores; detergentes e cosméticos, etc (ALKAN et al., 2007; CERESO *et al.*, 2001; COELHO e SANTOS, 2007).

É um mineral com estrutura e propriedades físico-químicas muito próximas da atapulgita (LUZ et al., 2005). De acordo com FROST et al., 2001, essa argila difere da atapulgita, pois não há substituição do Mg na rede.

II.1.4. ATAPULGITA

Paligorsquita e Atapulgita são sinônimos do mesmo aluminossilicato de magnésio hidratado. O Comitê Internacional de Nomenclatura prioriza o nome Paligorsquita para esse mineral, contudo o termo Atapulgita é utilizado por industriais (MURRAY, 2000).

Paligorsquita foi descoberta na União Soviética em 1861, nos Montes Urais, na Série Palygorsk. O nome “Attapulgitite” foi utilizado pela primeira vez por J. De Lapparent para denominar o argilomineral encontrado nas *terras fuller* de Attapulgius, Geórgia (BRADLEY, 1940; LUZ et al., 1988; MURRAY, 2000).

Atapulgita apresenta estrutura 2:1 na qual, a cada seqüência de 4 tetraedros, a camada de sílica é interrompida - Figura II.5. Essas camadas são ligadas por folha de íons magnésio em coordenação octaédrica (Mg^{2+} parcialmente substituído por Al^{3+} e Fe^{3+}). A seção reta dos canais apresenta área próxima a $(3,4 \times 6,4) \text{ \AA}$ (AUGSBURGER et al., 1998; BALTAR et al., 2004; FROST et al., 2001; GALAN, 1996).

Sua fórmula química é descrita por BRADLEY, 1940: $(OH_2)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$, sendo que a morfologia fibrosa é resultado da inversão de 180° a cada seqüência de quatro tetraedros de sílica.

Embora a figura apresente apenas a água de coordenação e água de cristalização, nos canais há água zeolítica. Moléculas de água são importantes na interação da atapulgita com alguns polímeros, como pré-polímero de poliuretano e com algumas aminas orgânicas e piridina (FROST e MENDELOVICI, 2006).

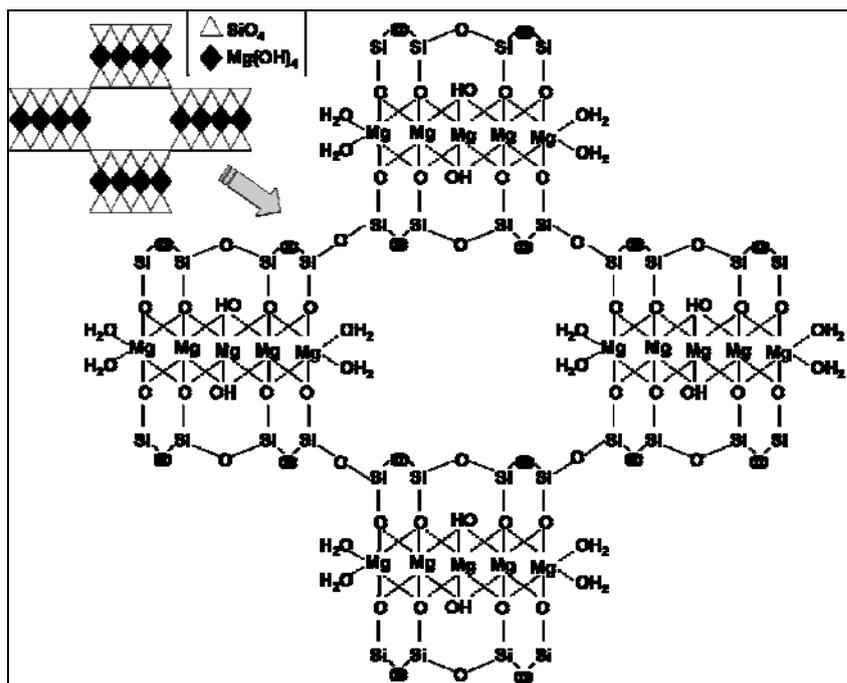


Figura II.5 – Estrutura cristalina da atapulgita - adaptada de BRADLEY (1940).

Atapulgita é lavrada a céu aberto. Após transporte, o primeiro processamento se resume a britagem, secagem, classificação e pulverização (MURRAY e ZHOU, 2006). O minério é então britado para redução de tamanho dos agregados (~4 mm). O produto segue para secagem e conseguinte moagem (LUZ e ALMEIDA, 2005). Ao final do pré-processamento, parte dos materiais agregados e impurezas nos canais permanecem. Dentre os materiais agregados, estão: quartzo, mica, carbonatos, etc. Algumas dessas impurezas (por exemplo, quartzo) podem ser removidas por sedimentação (BRADLEY, 1940).

Por ser um material natural, o canal pode estar preenchido por impurezas. Tratamento ácido remove impurezas dos canais, aumentando a capacidade de adsorção da argila (GALAN, 1996).

“Em 1982 foi descoberta uma série de depósitos no Município de Guadalupe, Estado do Piauí” (Neto et al., 1993 apud CARNEIRO et al., 1984). Segundo LUZ et al. (1988)

normalmente os bolsões têm até 6m de espessura. As impurezas normalmente agregadas às argilas brasileiras são: quartzo, calcita e caulinita, entre outras.

O grupo BALTAR et al. (2004) estudou atapulgita de três depósitos de Guadalupe e dentre as principais diferenças, estão: as argilas do sítio Grotão do Angico e do sítio São Pedro apresentavam quartzo como fase majoritária e atapulgita como a segunda fase presente. Atapulgitas do sítio Terra Branca apresentava calcita como fase majoritária, enquanto a argila do sítio Boa Vista apresentava atapulgita como fase principal. Tal estudo mostra a variabilidade de composição existente entre os diferentes sítios geológicos encontrados na mesma região: Guadalupe.

Os grupos LUZ et al., 1988 e OLIVEIRA et al. (2004) analisaram por fluorescência de raios-X atapulgitas de Guadalupe, enquanto SANTOS e SANTOS (1984) descreveram a composição ideal para atapulgita. A Tabela II.1 apresenta a composição teórica e os resultados da análise de argilas provenientes de alguns sítios de Guadalupe.

Embora com variações para as amostras retiradas do mesmo sítio, certas considerações podem ser feitas: observa-se a presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , provavelmente os cátions estão ocupando parte dos sítios octaédricos, mas não é possível descartar a presença desses elementos em impurezas. Óxidos de potássio e sódio podem ser correlacionados à presença de cátions de compensação da rede, sendo os óxidos restantes atribuídos à presença de impurezas. Os autores concluíram que o potássio é o principal cátion de compensação da rede. O teor de quartzo agregado foi calculado no trabalho de OLIVEIRA et al. (2004) e em nenhuma amostra foi inferior a 8% (OLIVEIRA et al., 2004; SANTOS e SANTOS, 1984)

Tabela II.1 – Composição das atapulgitas teórica e de Guadalupe.

Adaptada de LUZ et al., 1988, OLIVEIRA, 2004 e de SANTOS e SANTOS, 1984.

Teor (%)	Teórica	São Pedro Clara	São Pedro Escura	Boa Vista	São Pedro	Grotão do Angico	Boa Vista	Terra Branca
SiO ₂	57,00	68,50	66,70	57,90	60,28	65,31	54,50	42,48
Al ₂ O ₃	-	10,30	9,10	12,10	12,61	9,77	13,75	8,18
MgO	23,8	5,60	7,40	4,90	5,20	5,83	4,51	3,39
Fe ₂ O ₃	-	4,00	3,70	7,20	4,88	5,82	8,10	3,50
K ₂ O	-	1,20	0,83	2,20	1,41	1,14	2,52	1,46
TiO ₂	-	0,70	0,60	0,61	0,86	0,85	0,62	0,71
CaO	-	0,17	0,17	0,10	0,10	0,14	0,13	17,42
Na ₂ O	-	0,10	0,11	0,14	0,05	0,03	0,06	0,05
MnO	-	0,12	1,10	0,50	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,03	0,03	0,05	-	-	-	-
P.F.*	19,20	9,50	11,06	13,37	14,91	10,35	9,49	20,27
quartzo	-	18,00	15,50	8,20	-	-	-	-

*P.F. = perda ao fogo.

As principais propriedades da atapulgita são: alta superfície específica; alta capacidade de adsorção; poder descorante, inércia química; propriedades tixotrópicas em presença de eletrólitos; não intumescce em água, mas é dispersável; baixa carga superficial, decorrente de pequena substituição isomórfica; capacidade de troca catiônica: 20-40meq/100g (BALTAR et al., 2004; MURRAY, 2000)

Em decorrência dessas propriedades, atapulgita pode ser utilizada como descorante de óleos; refino e processamento químico de derivados de petróleo; carga para produtos, tais como: tinta, fármacos, defensivos agrícolas, adesivos; agente tixotrópico estabilizante de carga plástica, *pet litter*, purificação de águas domésticas; suporte catalítico; fluidos para perfuração de poços de petróleo (mantém propriedades tixotrópicas em água do mar); princípio ativo em fármacos e cosméticos (BALTAR et al., 2004, GALAN, 1996; CARRETERO, 2002; LUZ e ALMEIDA, 2005)

Seu uso em fármacos ou cosméticos é baseado na alta capacidade de adsorção e da grande área específica. Pode atuar como adsorvente de toxinas (quando ativada sua capacidade de adsorção de alcalóides, como quinina e estricnina, aumenta de 5 a 8 vezes), bactérias e viroses no intestino e como recobrimento protetor para estômago e intestino. Contudo pode facilitar a perda de enzimas e vitaminas (GALAN, 1996; CARRETERO, 2002; NETO et al., 1993)

O uso de atapulgita no setor farmacêutico requer pureza do material para que não seja tóxica ao organismo. Parte dos materiais agregados pode ser removida por rota física (sedimentação, por exemplo).e impurezas nos canais são removidas através tratamento ácido.

II.1.5. ATIVAÇÃO ÁCIDA

“Com o ataque ácido, os sais solúveis são dissolvidos parcialmente resultando numa redução dos teores de ferro e alumínio; os íons sódio e potássio entram em solução, salvo se estiverem presos na estrutura dos silicatos. O íon cálcio presente solubiliza-se total ou parcialmente, enquanto que o íon magnésio pode permanecer quase que integralmente na argila” (NETO et al., 1993 apud STOURDZÉ, 1941)

A morfologia fibrosa, em adição a presença dos canais, conferem a atapulgita área superficial relativamente grande. Quando com canais preenchidos de impurezas, a área superficial apresenta entre 70-150m²/g. Uma vez ativada, a área varia de 120 à 210m²/g (AUGSBURGER et al., 1998; BALTAR et al., 2004; GALAN, 1996)

É possível realizar tratamento ácido para aumentar a área superficial, contudo um dos resultados pode ser a destruição dos minerais e produção de sílica amorfa, embora esta preserve a morfologia fibrosa (GALAN, 1996)

Dentre os possíveis tratamentos de ativação, resultados relevantes foram encontrados por diferentes grupos de pesquisa, dentre os quais:

- SUÁREZ BARRIOS et al. (1995). A fração de argila, obtida por decantação, foi tratada em soluções ácidas com concentrações variando de 1M a 7M de HCl por 1h a temperatura ambiente. Argila tratada em 7M HCl foi lixiviada. O melhor resultado - manutenção da estrutura cristalina da argila e ganho em área superficial (280m²/g).- foi encontrado para atapulgita tratada em 5M HCl.
- NETO et al. (1993). O grupo utilizou atapulgitas de diferentes sítios de Guadalupe, Piauí. Realizou-se ativação ácida em soluções entre 1M e 7M HCl, a 70°C, por diferentes períodos de tempo (30 min às 7h). O melhor resultado ocorreu para as argilas tratadas a 7M HCl por 7h (não houve alterações estruturais e atingiu-se áreas superficiais acima de 200m²/g).
- MENDELOVICI (1973). Realizou ativação ácida em fração fina de atapulgita saturada de Ca²⁺ em HCl por 5h e 9h. Para ambos os tratamentos houve lixiviação da argila.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho / FTIR fornece dados sobre as vibrações internas dos grupos O-SiO₃, Si-O-Si e M-OH, onde M = Mg ou Al e das moléculas de água. É possível descobrir se argila foi completamente lixiviada ou não. As bandas características da atapulgita são apresentadas na Tabela II.2 (AUGSBURGER et al., 1998)

Tabela II.2 – Bandas de FTIR do espectro da atapulgita.

Adaptada de AUGSBURGER et al. (1998).

Modos	Bandas (cm⁻¹)	Modos
M ₂ –OH M=Mg, Al, Fe	3614	Estiramento
água de coordenação	3580, 3543	Estiramento
água zeolítica	3395, 3269	Estiramento
água total	1650	Flexão
Si-O-Si	1189	Antisimétrico
SiO ₃	1120, 1087, 1036, 983	Antisimétrico
SiO ₃ + Al ₂ -OH + (Al, Fe)-OH	910	Flexão
Fe ₂ -OH + (Mg, Al)-OH + (Mg, Fe)-OH	800	Flexão
(Al, Mg-O)	730	Deformação
(Si-O-Si)	642	Simétrico
(Mg,Al-O)		Deformação
SiO ₃ + (Si-O-Si)	511, 481	Flexão
Fe-O	438, 411	Flexão

MENDELOVICI (1973) estudou a ativação de atapulgita em ácido clorídrico. Observou que as bandas que ocorrem em 985, 1030, 1198cm⁻¹ (essa última, característica da atapulgita - não foi encontrada em outros argilominerais) são convertidas, após tratamento ácido, a uma banda em 1090cm⁻¹(Si-O); a banda em 915cm⁻¹ é convertida a bandas em 800 e 960cm⁻¹(SiOH).

De acordo com SUÁREZ BARRIOS et al. (1995) após a ativação ácida, algumas alterações estruturais poderiam ser detectadas. Caso a argila tenha sido completamente lixiviada, cátions octédricos foram liberados para o meio e, como consequência, as bandas na região entre 3620 e 3550 cm^{-1} desaparecem, assim como a banda em 1660 cm^{-1} . Entre 1400 e 400 cm^{-1} as bandas da argila desaparecem e surgem bandas características da sílica livre.

SUÁREZ e GARCIA-ROMERO (2006) relatam que as alterações estruturais em argilas fibrosas decorrentes do tratamento ácido, resultam em banda no espectro de infravermelho em 1190 cm^{-1} que não aparece em argilas lamelares. Essa banda é característica da ligação Si-O-Si entre as camadas alternadas.

Dentre os possíveis usos da atapulgita, dois terão enfoque no presente trabalho: cosméticos para face e carga inorgânica para hidrogéis curativos.

II.2. COSMÉTICOS - MÁSCARAS FACIAIS

“Cosméticos: produtos para uso externo, destinados à proteção ou ao embelezamento das diferentes partes do corpo, tais como talco, creme de beleza, máscaras faciais...” (BRASIL, 1976). São produtos que limpam, mudam aparência, perfumam, protegem partes externas do corpo, entre outros (VISERAS et al., 2007).

Dentre todas as funções cosméticas, a melhora da aparência facial está entre as prioridades do mundo moderno. Máscaras são aplicadas na forma de líquidos ou pastas com objetivo de melhorar a aparência da pele. Uma vez aplicadas, devem secar rapidamente, aderir bem à epiderme e serem facilmente removidas. Essas máscaras deveriam reduzir a oleosidade, tonificar, retardar envelhecimento e agir como anti-rugas – composição ainda inviável (BIODERM RESEARCH, 2005; VISERAS et al., 2007).

De acordo com a Legislação Brasileira, “*Máscaras faciais são destinadas a limpar, amaciar, estimular ou refrescar a pele, constituídas essencialmente de substâncias coloidais ou argilosas que aplicadas sobre o rosto devem sofrer endurecimento para posterior remoção*” (BRASIL, 1977).

Esses produtos devem ter poder de adsorção para remoção de oleosidade desejada, impurezas e células mortas da camada córnea. A remoção da máscara garantiria a limpeza profunda da epiderme (BIODERM RESEARCH, 2005).

Dentre os variados tipos de máscaras faciais, estão as máscaras de argila. Argilominerais utilizados em cosméticos devem ter inocuidade química e microbiológica; controle granulométrico e de carga microbiana; controlado teor de metais pesados (Pb, As) (ZAGUE et al., 2007).

De acordo com a legislação brasileira, máscaras argilosas são enquadradas no Grupo I, produto que oferece risco mínimo (BRASIL, 2000). Máscaras faciais existem na forma de gel, emulsões ou pastas. Existem vários tipos de máscaras (L'OREAL, 1995):

- * Máscaras de beleza – normalmente são géis que não têm função de limpeza, mas oferecem certo grau de conforto.
- * Máscaras de limpeza – essas emulsões costumam deixar a pele sem a sensação de oleosidade. Usualmente contém como carga algum tipo de argilomineral, o valor desses não excede 10% em peso em relação ao peso total da composição. Por conta de seu poder de absorção, esses materiais fixam os compostos gordurosos da superfície da pele, promovendo limpeza profunda. Dentre as máscaras faciais, essas são as com maior conteúdo de caulinita (23%). Durante a secagem, a pele é repuxada, causando desconforto. São de difícil remoção.
- * Máscaras de *peeling* – podem ser pastas de caulinita e/ou montmorilonita; ou composições formadoras de filmes, baseadas em poli(álcool vinílico).– PVA. Após aplicação

das máscaras, com a secagem, forma-se um filme facilmente removível através de lavagem, limpeza ou “raspagem”.

Durante a secagem, a camada superior da pele é umedecida e se torna flexível. Com o tempo, a pele se contrai levemente. Essas máscaras têm a propriedade de absorção das gorduras quando em contato com a pele, e quando removidas, promovem limpeza profunda em conjunto com o *peeling* – retirada das células mortas da superfície da pele.

Em máscaras faciais, os *“minerais adsorvem as sujidades e a oleosidade da superfície e promovem leve esfoliação física, removendo as células cutâneas superficiais. Caulinita, esmectita e sepiolita são usadas nas preparações cosméticas como substâncias ativas por serem adsorventes de toxinas, bactérias e até mesmo vírus”* (ZAGUE et al., 2007).

Montmorilonita é frequentemente utilizada em saúde, por ser argila plástica, coloidal e com capacidade de intumescimento. Esmectitas podem ser usadas como excipientes ou princípio ativo em medicamentos. Funcionam também como protetores dermatológicos – proteção mecânica contra substâncias externas (CHOY et al., 2007; LÓPEZ-GALINDO et al., 2007).

Atapulgita, por apresentar morfologia, estrutura e propriedades similares a sepiolita, seria uma candidata interessante como argila para máscaras. Contudo, impurezas agregadas podem prejudicar sua aplicação.

Segundo a *International Agency for Research on Cancer* – IARC (1997) sílica na forma de quartzo em produtos cosméticos deve ser reduzida. Esse material é localizado no Grupo I, sendo considerado carcinogênico. Ao ser inalado em quantidade, pode permanecer nos pulmões e gerar silicose crônica, enfisema, entre outras conseqüências.

Para Atapulgita, a IARC (1997) discorre sobre testes realizados em ratos, os quais mostraram que os animais que inalaram até 20% de fibras longas (>5µm) apresentaram maior incidência ou até mesmo desenvolveram tumores no pulmão. As amostras que

continham apenas fibras curtas (<5µm) não apresentaram aumento na incidência de tumores.

Fibras longas de atapulgita são, então, consideradas potencialmente carcinogênicas para humanos (Grupo 2B). Fibras curtas não podem ser classificadas quanto à carcinogenicidade (Grupo 3) (IARC, 1997).

Atapulgita dispersa em água forma rede tridimensional composta de fibras interconectadas (VISERAS et al., 2007). Quando em formulação líquida, as partículas não mais serão inaladas, evitando complicações futuras. Contudo, a toxicidade permanece na produção e embalagem da argila.

II.3. CURATIVOS PARA FERIDAS E QUEIMADURAS

Segundo BLANES, 2004, “Uma ferida é representada pela interrupção da continuidade de um tecido corpóreo, em maior ou em menor extensão, causada por qualquer tipo de trauma físico, químico, mecânico ou desencadeada por uma afecção clínica... A terapia tópica de feridas é fundamentada em estudos científicos sobre a fisiologia de reparação tecidual, e norteado pelos seguintes princípios: remover tecidos necróticos e corpos estranhos do leito da ferida, identificar e eliminar processos infecciosos, obliterar espaços mortos, absorver o excesso de exsudato, manter o leito da ferida úmido, promover isolamento térmico e proteger a ferida de traumas e invasão bacteriana... Os efeitos benéficos do meio úmido incluem: prevenção de desidratação do tecido e morte celular, desbridamento autolítico, redução da dor, entre outros. Essas coberturas mantêm as células viáveis e permitem que elas liberem fatores de crescimento estimulando sua proliferação”

Dentre as feridas, de acordo com a Sociedade Brasileira de Cirurgia Dermatológica, as “queimaduras estão entre os mais comuns acidentes domésticos. Caracterizam-se por

lesões nos tecidos que envolvem as diversas camadas do corpo como a pele, cabelos, pêlos, o tecido celular subcutâneo, músculos, olhos etc” (PALERMO, 2004).

Queimaduras de segundo e terceiro grau requerem desbridamento (retirada do tecido necrosado), caso contrário, a possibilidade de infecção aumenta, pois o tecido serve de alimento para bactérias. Em adição, a presença de trombos nos tecidos impede a oxigenação do local, dificultando a cicatrização (FERREIRA et al., 2003; NDM ACQUISITION CORP, 1992a ; NDM ACQUISITION CORP, 1993).

“As ulcerações são também um problema crescente em idosos e na população diabética... São comuns os curativos que utilizam compósitos multicamadas”. (CGEE, 2009)

Tratamento de ferida e queimadura requerem curativo e terapia. As funções fisiológicas da pele estão prejudicadas ou ausentes, entretanto, fluidos corporais com seus componentes essenciais são continuamente perdidos. A pele, barreira natural à invasão de microorganismos, não está mais funcional logo, infecções potencialmente fatais são ameaças contínuas a esses pacientes (NDM ACQUISITION CORP., 1993).

Dentre os tratamentos com géis, dois extremos em relação à agressividade do tratamento podem ser considerados: aplicação de resina de poliéter poliuretano aplicada em pó sobre o local. O material absorve exsudato e deteriora conforme a absorção aumenta. No outro extremo está aplicação de filme de poliuretano elastomérico que age como segunda pele durante a cura, mas requer cirurgia para remoção do mesmo (NDM ACQUISITION CORP, 1992a; NDM ACQUISITION CORP, 1993).

II.3.1. CURATIVOS À BASE DE HIDROGÉIS

A partir de 1960 curativos deixaram de ser considerados produtos passivos e passou-se a cogitar que os mesmos deveriam criar e manter um ambiente favorável para o

processo de cura. O curativo ideal deveria (KOKABI et al., 2007; NDM ACQUISITION CORP., 1993; THE KENDALL COMPANY, 1990):

- ♣ Criar e manter o ambiente úmido,
- ♣ Ser barreira a bactérias,
- ♣ Proteger a ferida de infecções secundárias e de complicações posteriores, como escaras – problema comum em pacientes presos ao leito,
- ♣ Absorver os exsudatos e conter detritos,
- ♣ Minimizar a perda de fluidos necessários ao organismo,
- ♣ Reduzir a necrose da superfície machucada,
- ♣ Prevenir dessecação da ferida,
- ♣ Estimular fatores de crescimento,
- ♣ Ser elástico, não-antigênico e biocompatível,
- ♣ Promover cura e proteção,
- ♣ Ser confortável,
- ♣ Ser transparente para monitoramento da região,
- ♣ Ser removido facilmente, permitindo a regeneração natural da pele.

Curativos tradicionais costumeiramente abrangem apenas parte dos requisitos, contudo a partir da década de 60, hidrogéis ganharam destaque como possíveis curativos (HOFFMAN, 2002).

Hidrogéis foram os primeiros biomateriais arquitetados para uso no corpo humano (KOPEČEK, 2007). Devido ao grande conteúdo de água, hidrogéis apresentam excelente biocompatibilidade (KOPEČEK e YANG, 2007). São indicados para uso em feridas abertas,

úlceras na perna, feridas cirúrgicas e malignas, queimaduras e lacerações, entre outros. Em feridas cutâneas, promovem desbridamento e sensação de alívio (FRANCO e GONÇALVES, 2008; JONES e VAUGHAN 2005).

Hidrogéis são redes tridimensionais de polímeros hidrofílicos contendo grande quantidade de água (JONES e VAUGHAN, 2005; PARK e PARK, 1996). Essa rede polimérica reticulada que incha em água ou fluidos biológicos (absorve de 10% a milhares de vezes seu peso seco em água), permanece insolúvel nesses meios devido à presença da reticulação (HASSAN e PEPPAS, 2000^a; HOFFMAN, 2002).

Em água, esses géis incham (comportamento elástico) e contraem na ausência da mesma (comportamento vítreo). A extensão do intumescimento é determinada pela hidrofiliabilidade das cadeias poliméricas e da densidade de reticulação. No equilíbrio de inchamento, a quantidade do líquido no gel é um balanço entre a força termodinâmica de hidratação e a força retrativa da rede tridimensional (GAYET e FORTIER, 1996; KOPEČEK e YANG, 2007; PARK e PARK, 1996).

Existem duas formas gerais de reticulação: química e física, as quais estão descritas abaixo (HASSAN e PEPPAS, 2000a; KOPEČEK e YANG, 2007; PARK e PARK, 1996).

* Reticulação química: adiciona-se agente de reticulação na formulação ou incide-se radiação de modo que as cadeias do polímero formem ligações covalentes entre si, formando rede. A reticulação é irreversível e pontual na cadeia.

* Géis fisicamente reticulados são estruturas tridimensionais mantidas juntas por ligações não covalentes, tais como coulombianas, dipolo-dipolo, van der Waals, hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Como consequência esses géis apresentam reversibilidade sol-gel. Os cristalitos funcionam como pontos de reticulação do gel.

Hidrogéis podem ser classificados de acordo com a fonte (naturais ou sintéticos), natureza da reticulação (covalentes (químicos) ou físicos), natureza da rede (rede de homopolímero, rede de copolímeros, rede interpenetrante, rede dupla), presença de poros

(homogêneos (transparentes), microporosos ou macroporosos), e comportamento no organismo (degradáveis ou não) (KOPEČEK e YANG, 2007).

Como curativos esses materiais apresentam pontos positivos e negativos. Dentre as desvantagens dos hidrogéis estão, absorção limitada dos fluidos da ferida e a limitada resistência coesiva em contato com fluidos corpóreos (ÁGREN, 1998).

Dentre os pontos positivos estão: mantêm o local lesionado úmido sem perder a integridade estrutural; promovem controle imediato da dor e sensação de resfriamento sem ressecar o local (diminuição da temperatura devido à evaporação de água); apresentam facilidade de troca e transparência; absorvem e previnem perda de fluidos corporais, são barreira contra bactérias, permitem a transmissão do oxigênio e do vapor d'água, são flexíveis, não-antigênicos, atóxicos e não aderentes (KOKABI et al., 2007; NDM ACQUISITION CORP., 1992; PARK e PARK, 1996; THE KENDALL COMPANY, 1990).

Apesar de apresentarem um conteúdo de água intrínseco, são capazes de absorver líquido adicional devido à presença de resíduos hidrofílicos e por conseqüência são bons curativos absorventes de exsudatos. Normalmente hidrogéis são postos já intumescidos e não são úteis para feridas altamente exsudativas. Para esses ferimentos, os géis podem ser colocados secos (JONES e VAUGHAN, 2005; LUGAO e MALMONGE, 2001).

A absorção da secreção contendo bactérias, detritos e moléculas de odor expande o reticulado e, durante a absorção exsudato, esses contaminantes ficam retidos no material, deixando o ferimento livre deles (JONES e VAUGHAN 2005). Dependendo do grau de drenagem necessário, o hidrogel pode permanecer no local até quatro dias (EISENBUD et al. 2003).

Como são materiais macios contendo grande quantidade de água, a esterilização desses géis torna-se difícil. Muitas vezes antimicrobicos são colocados nesses materiais para evitar contaminação (VARSHNEY, 2007).

Alto grau de hidrólise representa baixa solubilidade em água: grupamentos acetato (hidrofilicos) enfraquecem as ligações de hidrogênio inter e intra moleculares, que ocorrem entre os grupos (OH) adjacentes. Como consequência, a dissolução irá ocorrer em temperaturas acima de 70°C.

O resultado da polimerização seguida de hidrólise é um produto com larga distribuição de massa molecular.

Hidrogéis de PVA são transparentes, macios, inativos biologicamente e biocompatível. São bons materiais para recobrimento temporário da pele ou como curativo para queimaduras (KIM et al., 2008).

Dentre os usos do hidrogel de PVA, estão: lentes de contato, revestimento para coração artificial e na liberação controlada de fármacos. Nas aplicações potenciais desse gel, estão: substituição de tecidos moles, cartilagem articular, cateteres, pele artificial, pâncreas artificial e membranas de hemodiálise (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Segundo HASSAN e PEPPAS (2000)^a hidrogéis de PVA são atóxicos, não-carcinogênicos, apresentam características bioadesivas e facilidade de processamento. Apresentam alto grau de inchamento em água e em fluidos biológicos, têm características: elástica e borrachosa. São capazes de simular tecidos orgânicos e serem aceitos pelo corpo.

Há três tipos de água presentes no hidrogel: água ligada (primeira camada de água atraída pelos grupos OH do polímero - a temperatura de fusão da água aumenta devido à interação), água intermediária (segunda camada mais externa correlacionada aos grupamentos hidroxila do PVA) e água livre (moléculas de água que preenchem o volume de poros e que é perdida na secagem) (HASSAN e PEPPAS, 2000^a; XIAO e ZHOU, 2003).

Uma das formas de reticulação do PVA é a física que ocorre devido à formação de cristalitos a partir de solução - são "criogéis". Esse método não apresenta problemas de

toxicidade e o hidrogel resultante apresenta resistência mecânica maior que o gel preparado pelos outros métodos – o carregamento é distribuído ao longo dos cristalitos (HASSAN e PEPPAS, 2000^a).

Os géis são submetidos a repetidos ciclos de congelamento e aquecimento (até temperatura ambiente) resultando na formação de cristalitos. Estes servem como postos de reticulação física, tornando o material insolúvel em água. O número e a estabilidade dessas regiões cristalinas aumentam com o número de ciclos (HASSAN e PEPPAS, 2000; HASSAN e PEPPAS, 2000^a).

Os cristalitos podem ser descritos como estruturas lamelares. Uma dupla camada de moléculas é mantida via ligações entre grupos (OH) enquanto forças de Van der Waals operam entre as duplas camadas. As estruturas de cadeias de PVA dobradas paralelamente levam a formação de pequenas regiões ordenadas distribuídas aleatoriamente na matriz amorfa (HASSAN e PEPPAS, 2000^a; MALLAPRAGADA e PEPPAS, 1996)

De acordo com RICCIARDI et al. (2005) hidrogéis de PVA formados a partir de criogelificação de soluções aquosas (com conteúdo de PVA superior a 5% em peso) apresentam basicamente duas fases: domínios ricos em cadeias poliméricas altamente conectadas em meio a regiões amorfas pobres em polímero. Quanto maior o número de ciclos de criogelificação, maior o grau de cristalinidade do polímero.

Com relação à taticidade, estruturas estereoregulares não favorecem a cristalização: PVA atático é a forma mais cristalizável, seguida do PVA sindiotático e, por fim, PVA isotático (HASSAN e PEPPAS, 2000^a).

A formação de cristalitos a partir de soluções aquosas de PVA está correlacionada com os fatores: concentração do PVA em solução, tempo de congelamento, tempo de descongelamento e temperatura de ciclo. A cristalinidade aumenta com o aumento do tempo de congelamento e da concentração de PVA na solução. No aquecimento até a temperatura

ambiente, o tamanho dos cristalitos primeiramente aumenta para então diminuir – quebra da estrutura cristalina (HASSAN e PEPPAS, 2000^a).

Algumas conclusões sobre a relevância dos criogéis são destacadas na literatura.

♣ HASSAN e PEPPAS, 2000^a - em seu artigo de revisão, a dupla apresentou resultados interessantes: géis de PVA criogelificados tornaram-se mais resistentes para tempos de secagem mais longos. A resistência aumentou com o número de ciclos de reticulação e a perda no grau de cristalinidade foi menor - formação de maior número de cristalitos e de cristalitos maiores.

♣ HASSAN et al., 2000 - criogéis de PVA apresentaram resistência mecânica superior que aqueles obtidos por rota química. Adendo deve ser feito ao comportamento do gel quando imerso em água: cristalitos pequenos dissolvem seguidos de posterior dissolução do PVA. A fração amorfa aumenta, entretanto, durante o ensaio há cristalização secundária no sistema.

♣ MALLAPRAGADA e PEPPAS, 1996 - No processo de dissolução do gel o grau de cristalinidade diminui devido à dissolução dos cristalitos pequenos. Os cristais com defeitos e aqueles com pequena espessura dissolvem mais facilmente. Após ensaio, a secagem a temperatura ambiente causou efeito similar ao recozimento da amostra em temperatura logo acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Houve ordenamento interno do polímero aumentando o grau de cristalinidade.

♣ FRAY et al., 2007 - criogéis de PVA submetidos à maior número de ciclos de reticulação apresentaram morfologia com estrutura mais ordenada (maior o número de regiões cristalinas) e melhores propriedades mecânicas.

II.3.3 HIDROGÉIS COMPÓSITOS

Alguns hidrogéis apresentam baixa resistência mecânica, não satisfazendo todas as características necessárias do curativo, tais como manter-se na superfície lesionada sem romper facilmente sob tensão. As propriedades mecânicas podem ser aumentadas ao adicionar reforço inorgânico na forma de pequenas partículas, tais como argila (KOKABI et al., 2007).

Hidrogéis carregados com argila dispersa compõem uma classe de materiais que combina a elasticidade e permeabilidade dos géis com a habilidade da argila de absorver diferentes substâncias (EKICI et al. 2006).

A cristalização de polímero próximo à superfície inorgânica ocorre por nucleação e crescimento epitaxial. A fase inorgânica estabiliza a fase cristalina do polímero, o que acarreta melhora das propriedades mecânicas e térmicas em relação ao polímero semicristalino não carregado. Quanto maior a área superficial da carga inorgânica, maior a quantidade de sítios para nucleação de cristalitos, pois a interação entre polímero e argila diminui a energia superficial necessária para nucleação do cristal polimérico (STRAWHECKER E MANIAS, 2001).

Após intumescimento, se a argila permanece na rede tridimensional do hidrogel a reticulação permaneceria alta, o que cria estrutura mais emaranhada, resultando em baixo valor para fração gel. Alto grau de inchamento no equilíbrio e alto conteúdo de água no equilíbrio indicam boa habilidade do curativo em absorver os fluidos liberados pela região lesionada (KOKABI et al., 2007).

O grupo YU et al. (2003) estudou hidrogéis de PVA / montmorilonita. A morfologia do gel de PVA puro tornou-se gradualmente amorfa conforme o conteúdo de argila cresceu. A temperatura de decomposição também aumentou, assim como a T_g e a resistência mecânica.

Segundo STRAWHECKER E MANIAS (2001) o PVA se liga ao oxigênio dos silicatos (ligações de hidrogênio), expostos nas camadas esfoliadas da montmorilonita. Essas interações favorecem a adsorção de cadeias longas a partir da porção amorfa, mantendo a forte interação também na segunda camada de PVA que cristalizou no topo da primeira - o efeito de superfície pode ser sentido por muitas camadas do polímero. Os cristais são nucleados na superfície, recobrem-na e crescem alongados, a partir das partículas - crescimento epitaxial, conforme o esquema apresentado na Figura II.6.

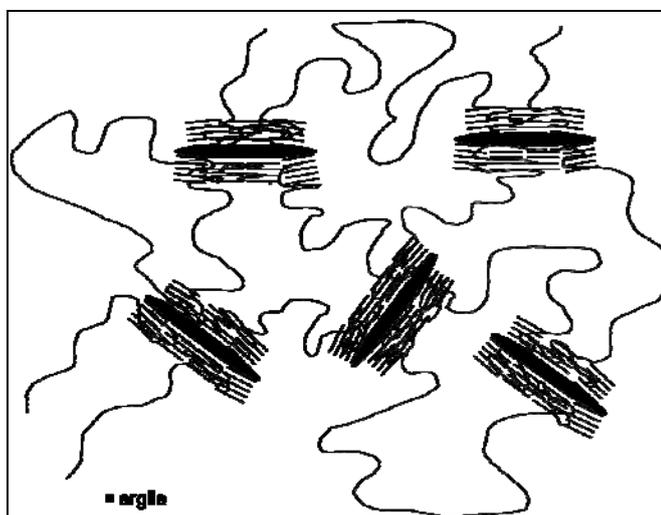


Figura II.6 - Crescimento de PVA sobre carga inorgânica.

No caso de hidrogel poli(ácido acrílico - co - acrilamida) reforçado com sepiolita, testes de intumescimento em solução salina mostraram maior absorção para os géis compósitos que para aqueles não carregados, provavelmente devido aos canais argilosos adsorverem sais inorgânicos. Para quantias superiores a 16% argila, o aumento do grau de reticulação leva a redução da absorção da solução fisiológica (ZHANG et al. 2005)

No estudo de PENG e CHEN (2006) em géis de PVA/atapulgita observou-se que a presença de grupos OH⁻ no PVA e na argila permite adesão entre ambos via ligações de hidrogênio. Atapulgita serve de substrato para nucleação do PVA - a rugosidade e os

grupamentos OH na superfície das partículas funcionariam como sítios de nucleação, aumentando o grau de cristalinidade conforme aumentava o teor de argila no gel. O grupo de XIANG et al. (2006) verificou aumento da resistência mecânica para os géis compósitos em relação ao simplesmente polimérico. Quando o gel é tracionado, as fibras se orientam ao longo da direção de carregamento, prevenindo a propagação efetiva da trinca. O aumento crescente da quantidade de argila acarreta aumento da resistência, da densidade de reticulação e da T_g , e, em contrapartida, diminuem o grau de inchamento no equilíbrio e a alongação na ruptura.

Aumento da resistência mecânica do hidrogel devido à presença de argila fibrosa e aumento da absorção de solução salina tornam esses hidrogéis compósitos bons candidatos a curativos.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

III.1 - Verificar a viabilidade do uso de atapulgita como base de máscaras faciais.

III.1.a – Caracterizar argilas comerciais de uso em máscaras faciais

III.2 - Realizar tratamentos na atapulgita visando remoção de impurezas e aumento da área superficial

III.2.a – Otimizar os parâmetros de ativação como tempo, temperatura e concentração dos ácidos sulfúrico e clorídrico

III.3 - Produzir e caracterizar nanocompósitos de ácido polivinílico (PVA) com atapulgita

III.3.a - Determinar o número ótimo de ciclos de reticulação

III.3.b – Determinar o teor ótimo de atapulgita no compósito

III.3.C – Determinar o efeito do uso da atapulgita ativada em comparação com a não-tratada.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. ARGILAS COMERCIAIS PARA USO EM MÁSCARAS FACIAIS

Atapulgita, em decorrência de sua elevada área de superfície, poderia ser utilizada como base para máscara facial. Contudo, não existem normas que especifiquem as características necessárias de argilas a serem utilizadas como máscaras faciais. A metodologia adotada foi caracterizar produtos comercialmente disponíveis para obter padrão a ser aplicado a atapulgita.

Dessa forma foram comprados quatro produtos (argilas) utilizados como máscaras faciais em lojas da cidade do Rio de Janeiro. Os dados de dois produtos de fabricantes identificados como F e J estão expostos na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Dados do fabricante para argilas comerciais.

Id.	R\$/ 100g	fase	Composição Química							
			Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mn	Ti
F1	3,22	caulim	44,20	40,20	0,34	-	0,38	0,41	0,02	0,02
F2	3,22	caulim	50,30	20,30	7,57	3,06	0,25	3,75	3,29	0,72
J1	3,20	-	44,20	40,20	0,34	-	0,38	0,41	0,02	0,02
J2	3,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Id. = Identificação da amostra.

A morfologia e os elementos presentes nestes produtos foram determinados por microscopia eletrônica de varredura equipada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), equipamento JEOL JSM 6460-LV. A análise quantitativa da composição foi obtida por fluorescência de raios-X (FRX), equipamento RIGAKU RX3100; tubo de ródio (4KW).

A identificação das fases presentes foi feita através de difração de Raios-X (DRX), difratômetro SHIMADZU vertical configuração theta-2theta, modelo XRD 6000, geometria Bragg-Brentano, com raio goniométrico de 185 mm. O alvo utilizado foi de cobre (Radiação $Cu\alpha$) 30kV/30mA.

IV.2. ATAPULGITA

Argila oriunda de Guadalupe, Piauí, foi analisada como recebida por MEV/EDS e por DRX. Duas impurezas agregadas, quartzo e dolomita, foram identificadas. A remoção parcial do quartzo foi baseada na diferença entre a velocidade de decantação da atapulgita e do quartzo.

Para sedimentação, um becker de 500ml foi adaptado com uma saída na parte inferior. Dispersão aquosa 1:10 de argila permanecia em repouso no becker até que houvesse acúmulo de material no fundo. Permitia-se a saída do líquido saturado de argila, que era filtrado (papel de filtro, abertura = $3\mu\text{m}$) com auxílio de bomba de vácuo, e seco (100°C).

As partículas de quartzo podem ser consideradas esféricas. Em sedimentação, a principal força contrária ao movimento da partícula (atração gravitacional) é a força de arraste. Considerando assim, que o sistema obedece a Lei de Stokes, é possível descobrir o tamanho de partícula sedimentada. Uma vez conhecida a velocidade de decantação, descobre-se o tamanho da partícula através da equação IV.1.

$$d = \left(\frac{18 \mu v}{g (\rho_s - \rho_f)} \right)^{1/2}$$

equação IV.1

ρ_s = densidade da partícula
 ρ_f = densidade do fluido ($\approx 998 \text{ kg/m}^3$)
 μ = viscosidade (10^{-3} kg/m.s)
 g = gravidade ($\approx 9,8 \text{ m}^2/\text{s}$)
 d = tamanho de partícula
 v = velocidade

A densidade do quartzo (ρ_s) é $\approx 2650 \text{ kg/m}^3$. O becker tem $\approx 0,09 \text{ m}$ de altura e observa-se que após 40 segundos há material decantado, permitindo a saída do sobrenadante. Se $v = 2,25 \cdot 10^{-3}$, então $d = 50 \mu\text{m}$. Ou seja, partículas de quartzo com tamanho superior a $50 \mu\text{m}$ são acumuladas no fundo do recipiente.

O mesmo cálculo foi feito para argila, $\rho_s = 2370 \text{ Kg/m}^3$, considerando a velocidade como $2,25 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. O tamanho de partícula esférica seria $\approx 55 \mu\text{m}$ e a área resistente ao arraste, $2,36 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. Como atapulgita tem caráter fibroso, adotou-se simples analogia: com base nos resultados de MET, o comprimento da partícula será considerado 10 vezes o diâmetro e, a morfologia, para fim de cálculo, será considerada cilíndrica.

Dois extremos são possíveis: a partícula decantar na vertical (Figura IV.1) ou na horizontal (Figura IV.2).

Caso a queda seja completamente na vertical, a área resistente seria, $2,36 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, idêntica aquela da partícula esférica. Contudo, o segundo extremo teria área exposta retangular ($A = 10d^2$). $10d^2 = 2,36 \cdot 10^{-9} \rightarrow d \approx 15 \mu\text{m}$. Logo, partículas menores que $150 \mu\text{m}$, estariam no sobrenadante.

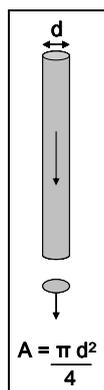


Figura IV.1 – Partícula sedimentando na vertical.

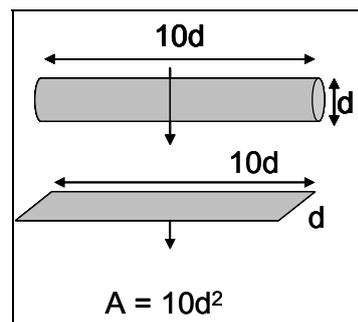


Figura IV.2 – Partícula

sedimentando na horizontal.

Em adição aos materiais agregados à argila, os canais estruturais normalmente estão preenchidos por impurezas. A limpeza desses canais é realizada via ativação ácida, com uso de diferentes ácidos e variadas temperaturas, procedimento em que a argila é colocada em solução ácida durante certo tempo e então neutralizada. O ácido, ao reagir com os íons presentes nos canais, arrasta-os, liberando os canais. A área superficial da argila aumenta, assim como o número de sítios sortivos.

O grupo Neto et al. (1993) estudou a ativação ácida de atapulgita de Guadalupe e obteve sucesso para tratamento em solução 7M HCl por 7h a 70°C. Entretanto, o grupo SUÁREZ BARRIOS et al. (1995) observou a lixiviação da argila tratada a 7M HCl por 1h a temperatura ambiente. Obteve aumento de área da amostra tratada em 5M HCl, sem lixiviar.

Com intuito de reduzir o número de testes, foi realizado planejamento fatorial com três variáveis e dois níveis. O planejamento de experimentos foi realizado no programa Minitab 15, que gerou ordem aleatória de testes e um teste com os parâmetros médios. As condições escolhidas foram: tratamento em soluções ácidas com 1M e 5M H₂SO₄, por períodos de 1h e 5h, em temperaturas de 25°C e 70°C. A série de testes está exposta na Tabela IV.2.

O modelo de planejamento fatorial 2³ proposto para descrever o ganho de área no intervalo de variáveis estudado é dado pela equação IV.2.

$$X = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \text{ (eq. IV.2)}$$

Onde X é a resposta (área superficial), x_1 , x_2 , x_3 representam, respectivamente: concentração da solução, tempo e temperatura. O coeficiente para variável i é b_i , o coeficiente de interação das variáveis i e j é b_{ij} e o coeficiente de interação das três variáveis (i, j e k) é b_{ijk} . Quanto maior o valor do coeficiente absoluto, maior a importância da variável.

Tabela IV.2 – Planejamento de experimentos para o H₂SO₄.

teste	Denominação	x1 (M)	x2 (h)	x3 (°C)
1	5M/1h/25C	5	1	25
2	5M/1h/70C	5	1	70
3	1M/1h/25C	1	1	25
4	5M/5h/25C	5	5	25
5	3M/3h/50C	3	3	47,5
6	5M/5h/70C	5	5	70
7	1M/5h/25C	1	5	25
8	5M/1h/70C	1	1	70
9	1M/5h/70C	1	5	70

Para realização de cada ativação, colocou-se 1g de atapulgita em 100ml de solução. Foi imposta agitação magnética e temperatura quando necessário, durante todo tratamento. Ao final, filtrou-se a dispersão, lavando de forma que o pH do líquido passante igualasse ao pH da água destilada. O material foi então seco (estufa a 100°C).

A argila ativada foi caracterizada por MEV/EDS; DRX; FRX; espectroscopia no infravermelho (FTIR), equipamento Perkin Elmer, na faixa de comprimentos de onda do

infravermelho médio (4000 à 400 cm^{-1}) e medida de área específica pelo método BET, equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

Os resultados obtidos nas amostras ativadas em H_2SO_4 mostraram que temperatura e concentração da solução foram relevantes, mas a variação de tempo entre 1h e 5h não foi significativa. Para ativação em HCl, estabeleceu-se tempo de experimento de 1h e novo planejamento fatorial foi feito com duas variáveis e dois níveis. As condições de tratamento foram: soluções ácidas com 1M e 5M HCl em temperaturas de 25°C e 70°C.

O planejamento de experimentos foi realizado no programa Minitab 15, que gerou ordem aleatória de testes e um teste com os parâmetros médios. A série de testes está exposta na Tabela IV.3. O modelo de planejamento fatorial 2^2 proposto para descrever o ganho de área no intervalo de variáveis estudado é dado pela equação IV.3.

$$X = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \text{ (eq. IV.3)}$$

Onde X é a resposta (área superficial), x_1 e x_2 são, respectivamente: concentração da solução e temperatura. Quanto maior o valor do coeficiente absoluto (b_i), maior a importância da variável.

Verteu-se 1g de atapulgita em 100ml de solução. Foi imposta agitação magnética e temperatura quando necessário, durante todo tratamento. Ao final, o material foi lavado e filtrado em água destilada, e então, seco (estufa a 100°C). A argila ativada foi caracterizada por MEV/EDS; DRX; FRX; FTIR, medida de área específica pelo método BET

Em face dos resultados, algumas amostras foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET/EDS (JEOL FX 2000 operando a 200kV). Para tal, pequena quantidade de argila foi dispersa em acetona e 3 gotas foram depositadas em grade de cobre recoberta com carbono e *formvar*.

Tabela IV.3 – Planejamento de experimentos para HCl.

teste	Denominação	x_1 (M)	x_2 (°C)
1	1M / 70C	1	70
2	5M / 25C	5	25
3	1M / 25C	1	25
4	5M / 70C	5	70
5	3M / 50C	3	47,5

IV.3. HIDROGÉIS COMPÓSITOS

Para produção dos hidrogéis criogelificados de PVA, 10g do polímero (poli(vinyl alcohol), SIGMA-ALDRICH, 98-99% hidrolisado, lote 04530JJ) foram dissolvidos em 100ml de água destilada e desionizada, a temperaturas de aproximadamente 80°C por 3:30h. Ao final, a agitação foi mantida até que a temperatura do sistema estivesse abaixo de 30°C e vinte gotas de antifúngico ciclopirox oxalamina foram adicionadas a solução.

O líquido foi então vertido em moldes de teflon para produção dos filmes e colocado em baixas temperaturas (-18°C) por 18h. Ciclos de descongelamento (30min a temperatura ambiente) e congelamento (1h em baixas temperaturas) foram então aplicados ao gel de forma a obter filmes fisicamente reticulados. As amostras foram secas em estufa a 50°C.

Para produção de hidrogéis de PVA reforçados com atapulgita, certa quantidade da carga inorgânica, tratada apenas para remoção de quartzo e dolomita, foi adicionada a água previamente à adição do polímero. À dispersão água/argila era imposta agitação ultrassônica por 3 minutos, seguido de agitação magnética por 12 minutos. Sobre a

dispersão com característica gel, vertia-se 10g de PVA e o procedimento anteriormente detalhado foi repetido.

A quantidade de argila (0% ou 5% peso em relação a massa do polímero adicionado) e o número de ciclos de criogelificação (3 ou 7 ciclos) para cada experimento foram definidos através de um planejamento fatorial, realizado no programa MINITAB 15. O programa determinou ordem aleatória de testes a serem realizados e um teste com os parâmetros médios. A resposta da efetividade das duas variáveis foi analisada em relação ao grau de reticulação de cada amostra.

O modelo de planejamento fatorial 2^2 proposto para descrever o grau de reticulação no intervalo de variáveis estudado é dado pela equação IV.4:

$$X = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \text{ (eq. IV.4)}$$

Onde X é a resposta (grau de inchamento no equilíbrio - GIE), x_1 e x_2 representam, respectivamente: quantidade de argila e número de ciclos. O coeficiente para variável i é b_i e o coeficiente de interação das variáveis i e j é b_{ij} . Quanto maior o valor do coeficiente absoluto, maior a importância da variável. Os testes propostos estão na Tabela IV.4.

As amostras foram produzidas na forma de filmes / membranas finas. Foram retiradas frações dos filmes de cada composição, com aproximadamente mesma massa, para intumescimento. Os filmes foram imersos em água destilada e desionizada e retirados em intervalos de tempo pré-determinados para pesagem. A água acumulada na superfície foi retirada com auxílio de papel de filtro. Uma vez atingido o equilíbrio no inchamento, foi possível calcular o grau de inchamento no equilíbrio e o grau de reticulação. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

Tabela IV.4 - Planejamento fatorial para produção dos géis compósitos.

Denominação	x ₁ (%)	x ₂
0% AT – 3cl	0	3
0% AT – 7cl	0	7
3% AT – 5cl	3	5
5% AT – 3cl	5	3
5% AT – 7cl	5	7

A partir dos resultados de inchamento foram calculados parâmetros que serviram de base para discussões posteriores, dentre eles: razão de intumescimento, grau de inchamento no equilíbrio (GIE) e fração gel (FG), essa última relacionada ao tamanho da fase amorfa no gel. Segundo XIANG et al. (2006) a razão de intumescimento (RI) de hidrogéis é calculada a partir da equação IV.5.

$$RI = (M_i - M_s)/M_s \text{ (eq. IV.5)}$$

Onde M_i é a massa do gel inchada e M_s é a massa do gel seco antes do inchamento.

Adaptou-se a fórmula para se obter a RI (%), ficando: RI(%) = 100.(M_i – M_s)/M_s.

De acordo com KOKABI et al. (2007) o grau de inchamento no equilíbrio – GIE e a fração gel - FG, equação IV.6 e IV.7, respectivamente, podem ser calculados a partir dos resultados de intumescimento.

$$GIE(\%) = [(M_1^* - M_1) / M_1].100 \text{ (eq. IV.6)}$$

Onde M₁^{*} é massa da amostra intumescida no equilíbrio e M₁ é massa da amostra seca após intumescimento.

$$FG (\%) = [(M_1 - M_2) / (M_3 - M_2)].100 \text{ (eq. IV.7)}$$

Onde M₁ é a massa do gel seco após inchamento, M₂ é a massa da argila adicionada à amostra e M₃ é a massa do gel seco antes do inchamento.

As amostras foram também analisadas por DRX e MEV/EDS. O tamanho aparente dos cristalitos foi calculado através do pico referente ao PVA nos difratogramas, a partir da equação de Scherrer (eq. V.8) (RICCARDI et al., 2005):

$$t = (\kappa \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \text{ (eq. V.8)}$$

onde t é a dimensão aparente do cristalito; $\kappa = 0,89$ rad; λ é o comprimento de onda da radiação (1,5418 Å); β é a largura a meia altura; θ é o ângulo de bragg.

Os resultados deram embasamento para nova série de experimentos, na qual o fixou-se 5 ciclos de criogelificação, detalhada na tabela IV.5.

Tabela IV.5 – Segunda série de experimentos de géis

Denominação	argila (%)
0% AT	0
1% AT	1
3% AT	3

Calculou-se novamente o grau de intumescimento e a fração gel. A melhor condição polímero/argila obtida (1% de argila em relação à massa de polímero) foi tomada como padrão para produção de hidrogel contendo argila ativada na melhor condição de área (5M / 1h / 70C) e argila não ativada. A nova seqüência de experimentos está na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 – Terceira seqüência de géis

Denominação	argila (%)
PVA	0
1% argila	1
1% argila ativada	1

Novo ensaio de intumescimento em água desionizada foi realizado. Calculou-se a fração gel e o grau de inchamento no equilíbrio. As amostras foram também analisadas por DRX, MEV/EDS, FTIR e DSC. A análise térmica foi realizada em equipamento DSC 50 SHIMADZU, com taxa de aquecimento 10°C/min, de 30°C a 250°C em atmosfera inerte (Ar). O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi calculado conforme o trabalho de FRAY et al., 2007, segundo a equação abaixo.

$$X_c = \Delta H / \Delta H_c$$

Onde ΔH é a entalpia de cristalização das amostras de PVA e ΔH_c é a entalpia de cristalização do PVA 100% cristalino, 152J/g, valor retirado do trabalho de PENG e CHEN, 2006.

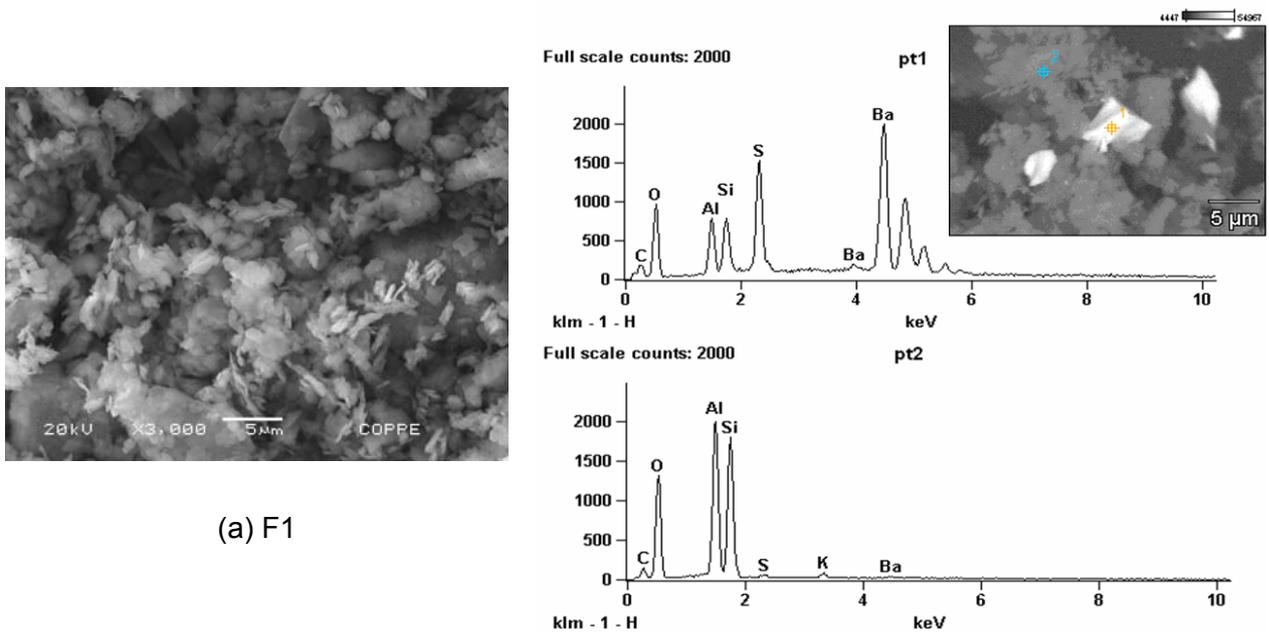
Para análise das propriedades mecânicas foi realizado ensaio de tração no equipamento EMIC LD-10000, célula de 100kN, com taxa de deformação constante de 3mm/min para os géis de PVA e 10mm/min para os géis compósitos, utilizando-se 5 corpos de prova para cada composição. Ao testar os géis compósitos, observou-se que o tempo de ensaio dos corpos para taxa de 3mm/min era muito longo. Utilizou-se então, maior taxa de deformação (10mm/min) para os compósitos.

CAPÍTULO V

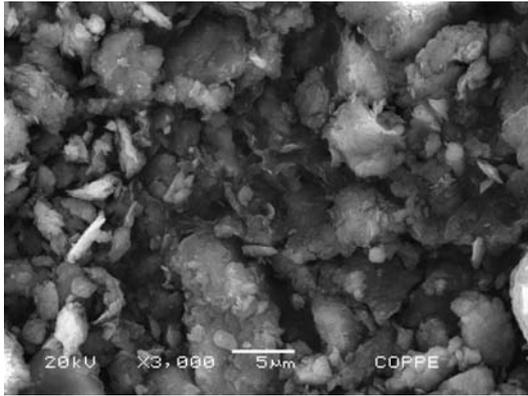
RESULTADOS

V.1. MÁSCARAS FACIAIS

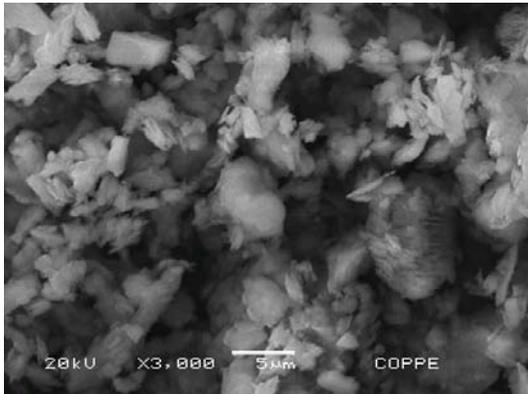
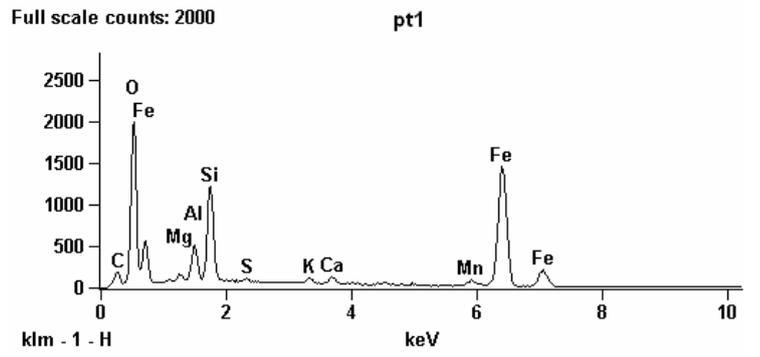
Foram analisadas quatro argilas, F1, F2 e J1 e J2, utilizadas para manufatura de máscaras faciais. Esses produtos foram analisados por MEV/EDS, como está mostrado na Figura V.1.



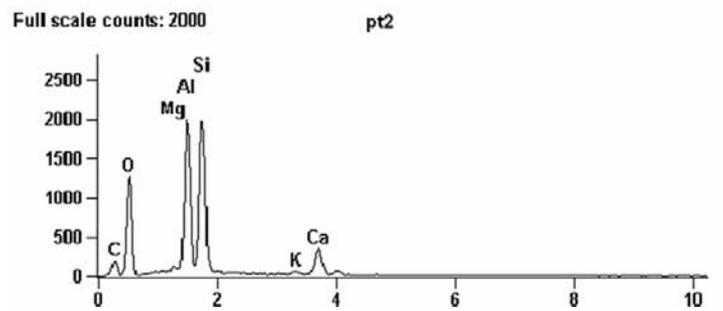
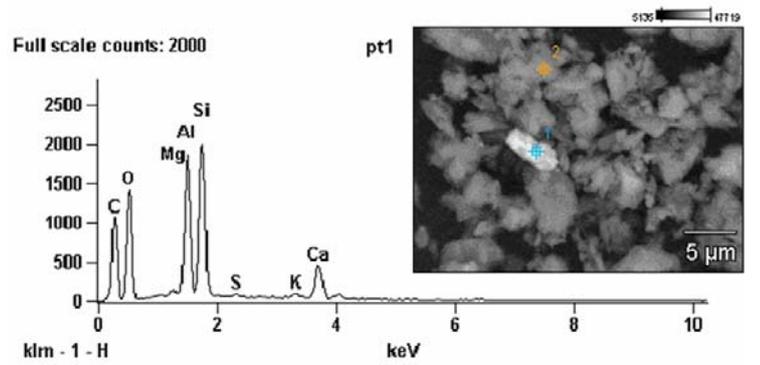
(a) F1

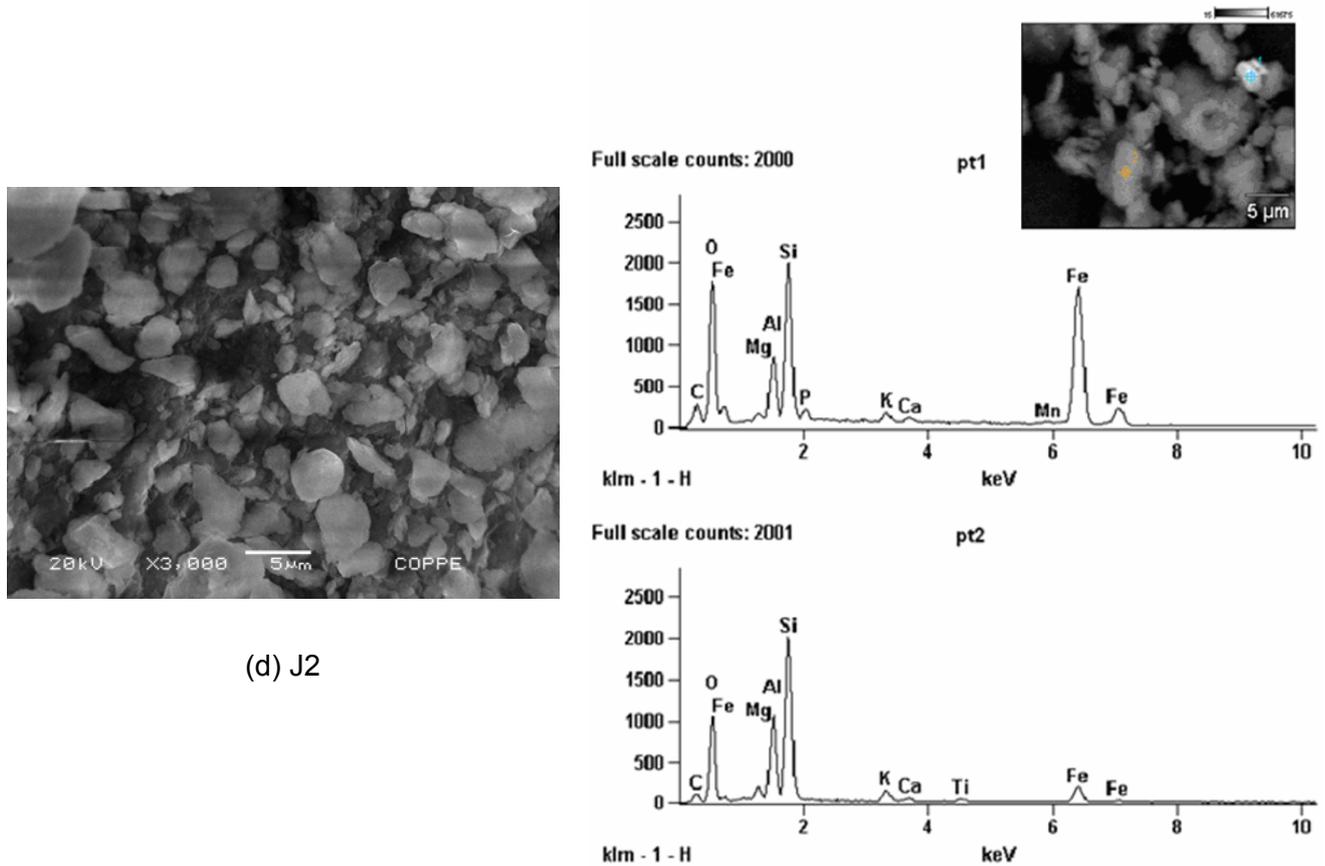


(b) F2



(c) J1





(d) J2

Figura V.1 – MEV/EDS das argilas comerciais.

Os elementos identificados no EDS estão expostos na Tabela V.1.

Tabela V.1 – EDS das amostras comerciais, indicando os elementos presentes.

Amostra	Elementos								
	Si	Al	O	K	S	Ba	-	-	-
F1	Si	Al	O	K	S	Ba	-	-	-
F2	Si	Al	O	K	S	Mg	Ca	Fe	Mn
J1	Si	Al	O	K	S	Mg	Ca	C	-
J2	Si	Al	O	K	P	Mg	Ca	Fe	Mn

De forma a quantificar os elementos presentes nos produtos comerciais foi realizada análise de FRX das amostras, cujos resultados estão apresentados na Tabela V.2.

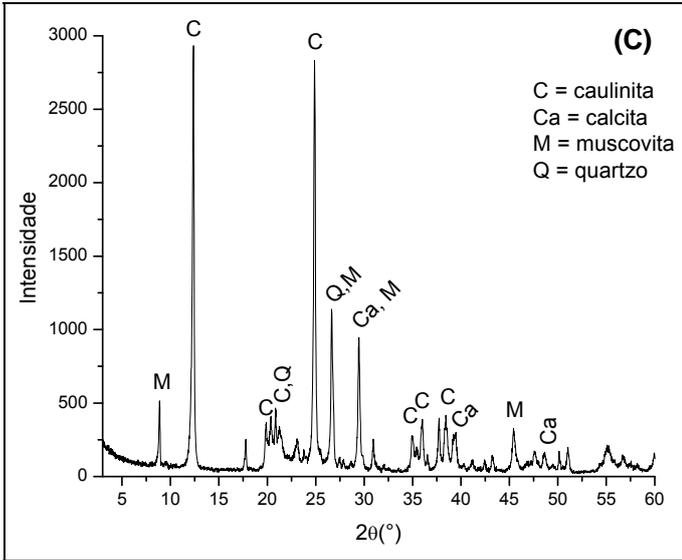
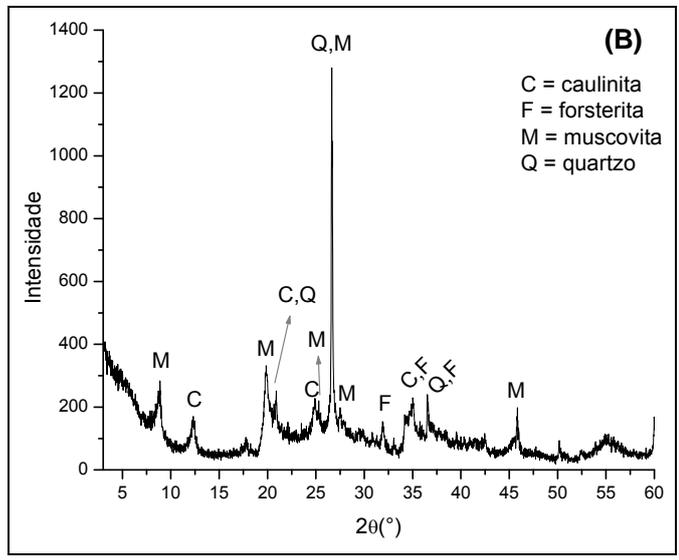
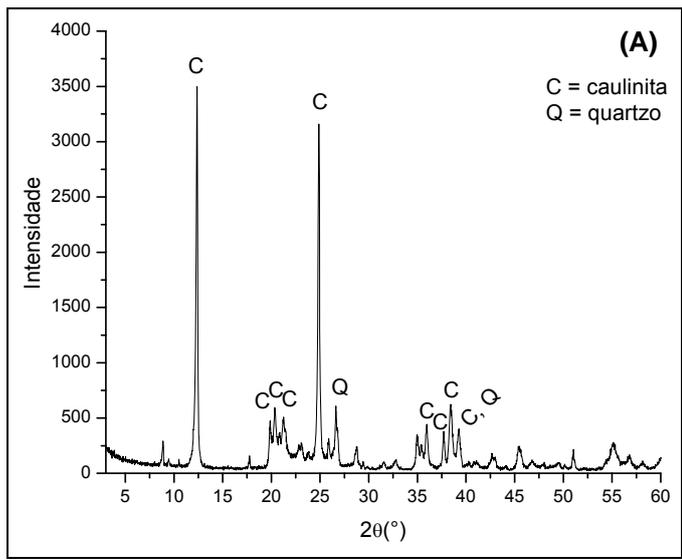
Tabela V.2 – FRX das amostras comerciais.

Massas percentuais dos óxidos abaixo de 1% não foram incluídos.

Amostra	(%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	BaO	outros
F1	48,80	47,47	-	-	-	-	2,09	1,64
F2	52,98	26,96	4,75	2,23	11,36	-	-	1,72
J1	46,37	39,57	1,66	10,45	-	1,03	-	0,92
J2	52,57	27,56	4,35	1,76	12,10	-	-	1,66

Os resultados de EDS (Tabela V.2) e de FRX (Tabela V.3) foram importantes para ajudar na identificação dos padrões de difração das argilas comerciais que são apresentados na Figura V.2. Foram considerados para análise os seis picos mais intensos dos difratogramas.

Os picos mais intensos identificados na amostra F₁ estão relacionados a caulinita, sendo que duas fichas foram coerentes com o difratograma: JCPDS 05-0143 [Al₂Si₂O₅(OH)₄], JCPDS 78-1996 [Al₂(Si₂O₅)(OH)₄]. Observou-se também a presença de quartzo (SiO₂) agregado (JCPDS 05-0490).



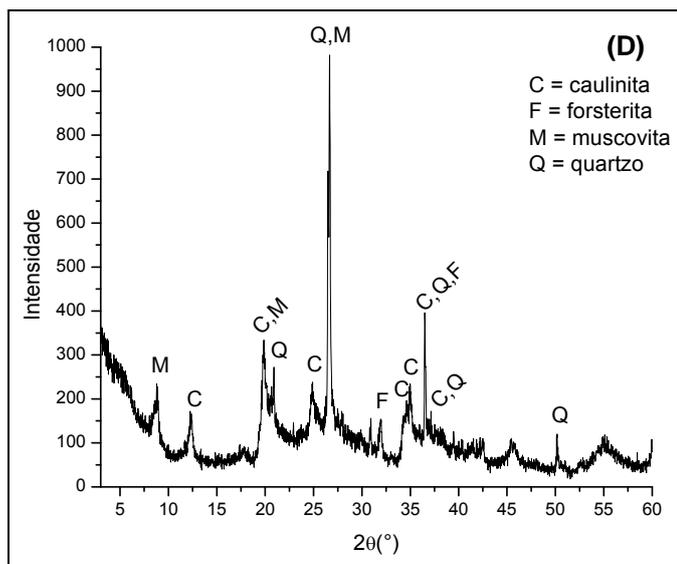


Figura V.2 – difratogramas das amostras: (a) F1, (b) F2, (c) J1, (d) J2.

Na amostra F₁, a presença de bário, identificado na fluorescência de raios-X pode ser atribuído a impureza presente, o que está coerente com o EDS, já que a região com enxofre e bário é uma fase diferente do argilomineral. De acordo com a Chemical Products Corporation, 2008, sulfeto de bário em contato com a pele pode causar irritação e, quando em contato com umidade pode causar queimaduras alcalinas. Entretanto, o íon bário não conseguiria atravessar a pele intacta. A ANVISA, (2006) não proíbe a presença dessa substância em cosméticos, uma vez que a *International Agency for Research on Cancer* - IARC não a considera tóxica ou cancerígena. A presença de bário não foi pontuada pelo fabricante.

Observa-se que a amostra J₁ é bastante similar a amostra F1, apresentando com fase principal a caulinita e quartzo agregado. Os picos adicionais foram coerentes com as fases muscovita, H₂KAl₃Si₃O₁₂, (JCPDS 02-0055) e calcita, CaCO₃, (JCPDS 24-0027). A presença de ferro pode estar associada a impurezas.

Para a amostra F2, duas características do espectro podem ser pontuadas: o pico mais intenso (100% intensidade) está em 2θ = 26,65° e o segundo pico apresenta intensidade bem reduzida (25% intensidade). O difratograma é bastante similar aquele do

quartzo (JCPDS 05-0490), sendo as outras possíveis fases: caulinita, muscovita e forsterita $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, JCPDS 87-0677. Contudo, a fase rica em ferro mantém-se incerta, dado não ser a fase principal (quartzo) e devido a sobreposição de picos. Tal fato não está de acordo com o proposto na embalagem, que indicava como fase predominante a caulinita.

A amostra J2 parece ser composta de quartzo e caulinita principalmente. A pequena intensidade e os poucos picos associados a outras fases (muscovita e forsterita) tornam incerta a identificação.

Uma análise comparativa das informações do produto com aquelas encontradas na análise de FRX (Tabela V.3) mostra certas discordâncias: a amostra F1 apresenta impurezas de bário; não foi encontrado manganês na amostra F2 e esta parece ter quartzo como fase principal e não caulinita; a amostra J1 apresenta quantidade considerável de cálcio, o que não foi indicado no produto. A ausência de informações não possibilitou a análise da amostra J2.

Tabela V.3 – Análise comparativa das amostras. Estão os dados superiores a 1%.

Id.	Fase	Composição Química (% massa)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	K ₂ O	MgO	MnO	
F1	FRX	caulinita	48,80	47,47	-	-	2,09	-	-	-
	Fab.	caulim	44,20	40,20	-	-	-	-	-	-
F2	FRX	quartzo	52,98	26,96	11,36	2,23	-	4,75	-	-
	Fab.	caulim	50,30	20,30	7,57	3,06	-	3,75	-	3,29
J1	FRX	caulinita	46,37	39,57	-	10,45	-	1,66	1,03	-
	Fab.	-	44,20	40,20	-	-	-	-	-	-
J2	FRX	quartzo	52,57	27,56	12,10	1,76	-	4,35	-	-
	Fab.	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Id. = Identificação; Fab. = informações do fabricante.

Caulinita, por ser uma argilomineral em camadas, pode apresentar área superficial efetiva para adsorção de impurezas e oleosidade da pele. Quartzo, no entanto, teria efeito simplesmente abrasivo. Embora apresentando ação esfoliante, partículas de quartzo são classificadas no grupo I da IARC (1997) sendo consideradas carcinogênicas quando inaladas. Quando dispersas em líquido, minimiza-se o risco. Como existem fases agregadas em todas as amostras, estas também podem atuar na limpeza da superfície.

Como atapulgita ativada apresenta grande área superficial, seria um candidato em potencial para uso em máscaras. Deve-se ter cuidado ao manipular, uma vez que fibras maiores que 5µm são classificadas no grupo 2B pela IARC (1997) como materiais possivelmente carcinogênicos a humanos. Contudo, uma vez misturada com água, não apresenta riscos proeminentes à saúde.

V.2. CARACTERIZAÇÃO DA ATAPULGITA

V.2.1. ARGILA COMO RECEBIDA

Argila proveniente de Guadalupe, Piauí foi analisada como recebida (CR) por EDS (Figura V.3) e através de difração de raios X (Figura V.4).

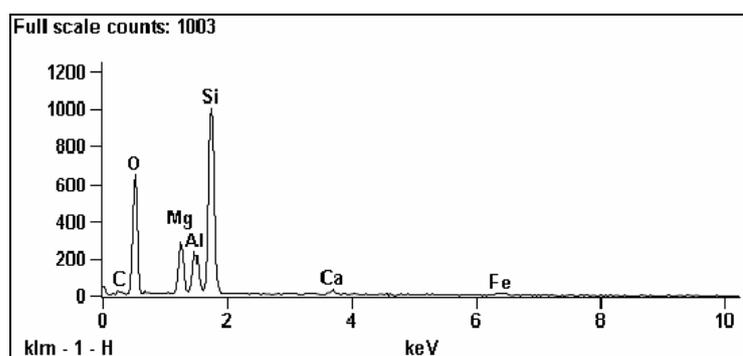


Figura V.3 – EDS da argila como recebida

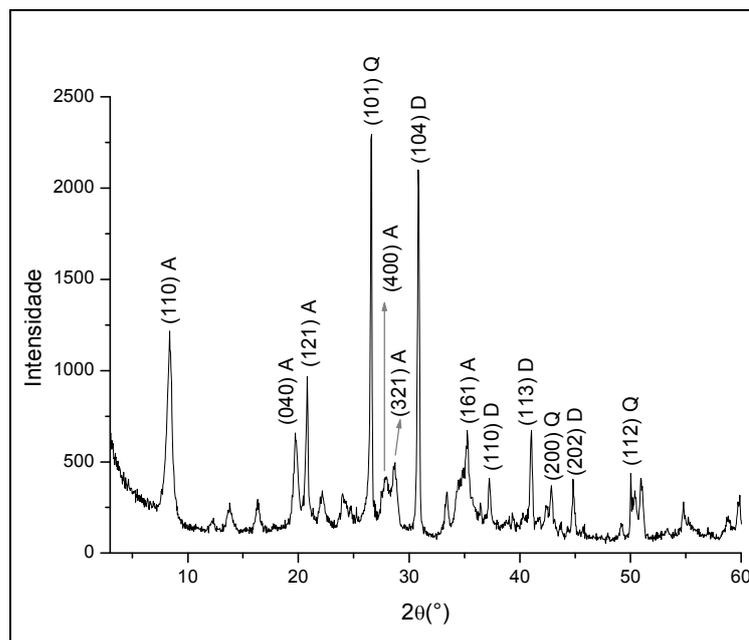


Figura V.4 – DRX da argila como recebida. A = atapulgita, D = dolomita, Q = quartzo.

Ao correlacionar os elementos encontrados do EDS com o difratograma, três fases foram encontradas, atapulgita $[Mg_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O]$, dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$ e quartzo $[SiO_2]$, cujas respectivas fichas são: JCPDS 31-0783, JCPDS 36-0426 e JCPDS 05-0490.

O procedimento de sedimentação foi efetivo na redução da quantidade de quartzo, uma vez que esse é mais denso que a atapulgita e chega ao fundo do recipiente primeiro (Figura V.5).

Embora em menor intensidade, e provavelmente em menor quantidade, há quartzo remanescente na amostra submetida a sedimentação. Analisou-se então a fração fina do material, as partículas presentes no líquido sobrenadante após um dia de decantação (Figura V.6).

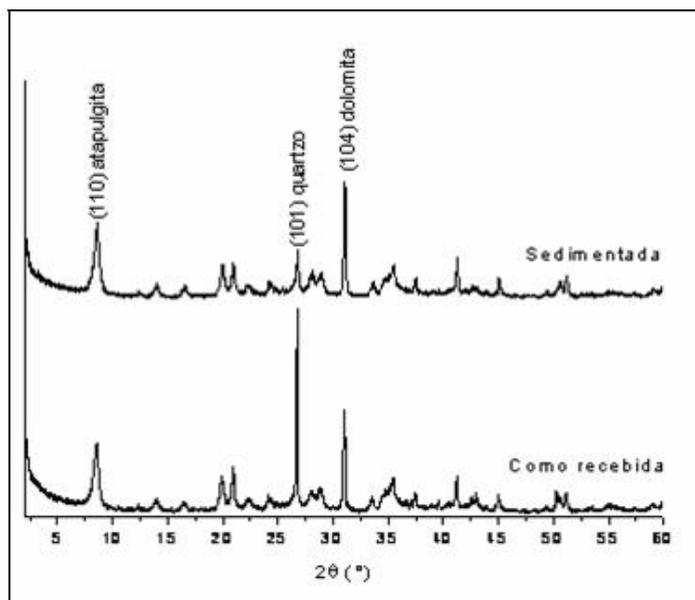


Figura V.5 – Amostra CR e após sedimentação.

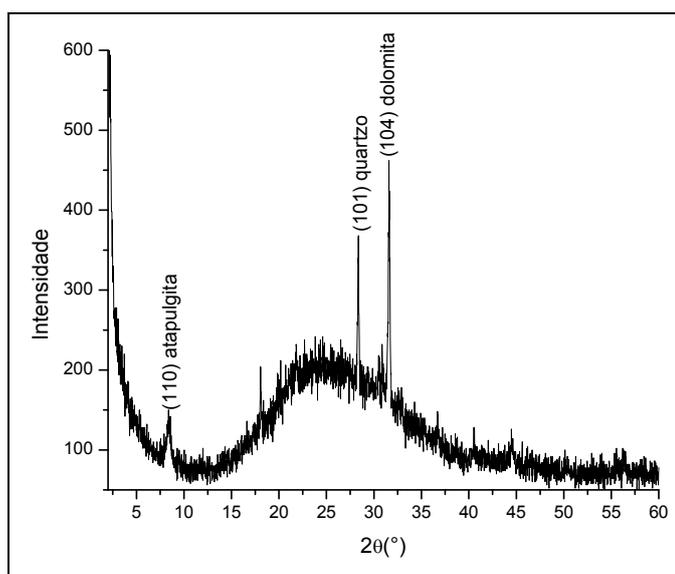


Figura V.6 – DRX da fração fina.

Havia quartzo e dolomita agregados ao material fino. O halo amorfo presente no difratograma é resultado da interferência do vidro do porta-amostra, devido a pequena quantidade de material analisada. Devido a similaridade de composição entre quartzo e atapulgita, rotas químicas para remoção do quartzo levariam à destruição da argila.

Separação baseada em rota física (sedimentação) é possível, contudo, a presença de quartzo na fração fina torna inviável sua completa remoção.

Outros autores também reportaram a dificuldade da completa remoção de quartzo. Ao analisar atapulgita de Guadalupe, o grupo NETO et al. (1993) submeteu as amostras a beneficiamento físico para redução do teor de quartzo. Em adição, o grupo LUZ et al. (1988) através de análise granulométrica e DRX (também de atapulgita de Guadalupe) encontrou redução do percentual de quartzo quanto mais fina a granulometria.

Análise por fluorescência de raios-X (Tabela V.4) da amostra após sedimentação indicou quantidade considerável de MgO, sendo o Mg elemento presente na argila e na dolomita, e CaO, relacionado a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Silício está presente na argila e no quartzo, Al e Fe são cátions octaédricos da argila e podem estar como impurezas nos canais. Potássio funciona como cátion de compensação da rede da atapulgita e Ti seria impureza presente.

A remoção de dolomita levaria à ausência de CaO e redução da quantidade de MgO. A ativação ácida retiraria impurezas dos canais, e possivelmente, parte de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Tabela V.4 – FRX da atapulgita após sedimentação.

Determinações	% massa
SiO_2	50,02
MgO	19,06
Al_2O_3	14,57
Fe_2O_3	4,95
CaO	9,60
K_2O	1,03
TiO_2	0,78

A dolomita pode ser removida por ativação ácida, pois essa reage com ácido gerando sais. Para confirmar a efetividade do tratamento ácido na retirada da dolomita, atapulgita pós-sedimentação foi tratada em solução 1M H₂SO₄ por cinco minutos. O material foi analisado por DRX (Figura V.7), MEV/EDS (Figura V.8) e MET/EDS (Figura V.9).

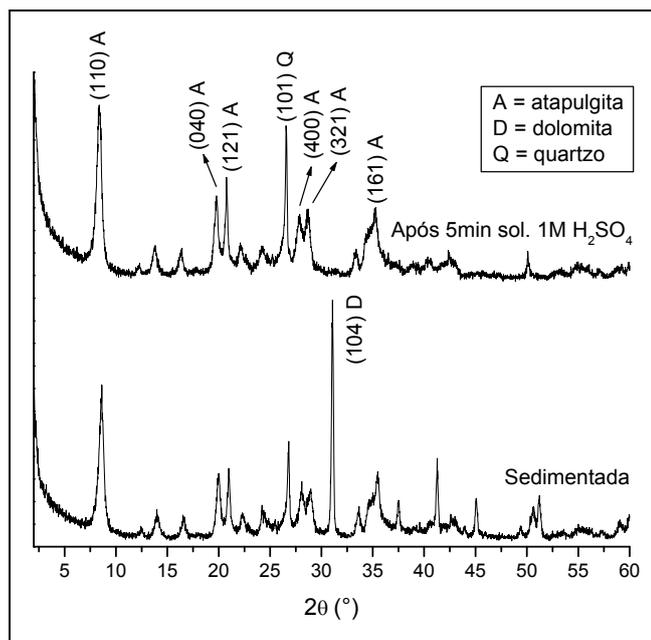


Figura V.7 - Difratoograma atapulgita: comparação da argila somente sedimentada e argila após tratamento ácido para remoção de dolomita.

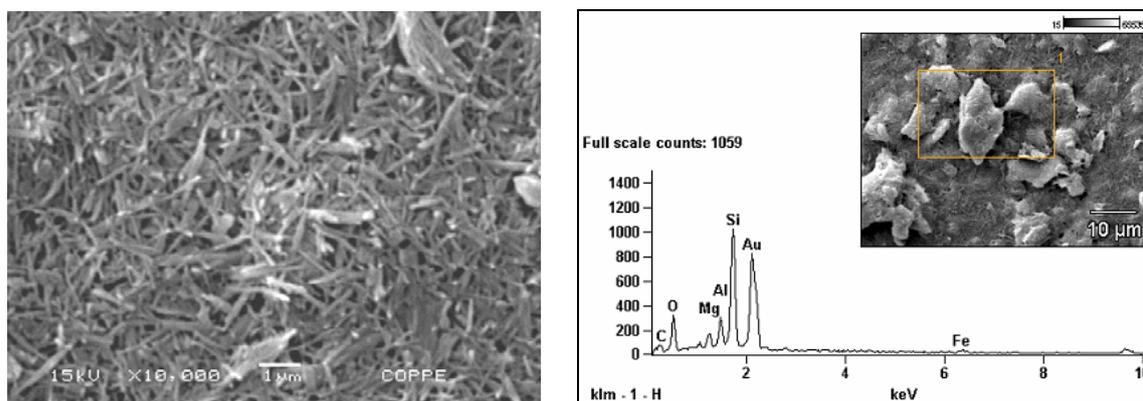


Figura V.8 – MEV/EDS da atapulgita tratada em 1M H₂SO₄ por 5 min.

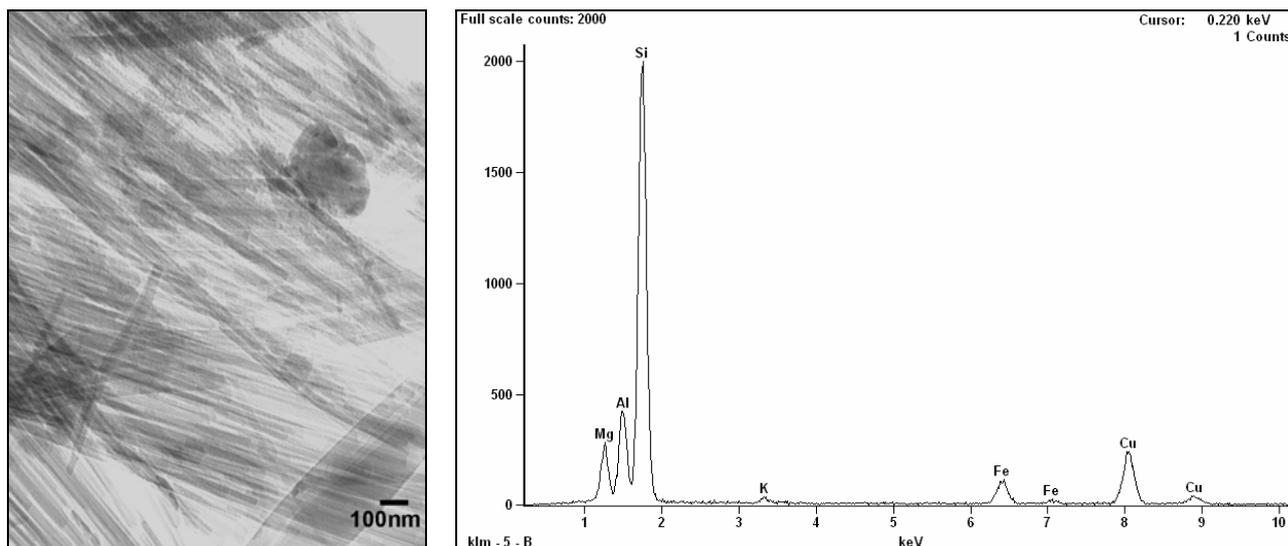


Figura V.9 – MET/EDS da atapulgota sem dolomita.

O padrão do DRX indica remoção total da dolomita. Não há indicação de cálcio nos espectros de EDS acoplados ao MEV e ao MET (Figuras V.8 e V.9, respectivamente), confirmando a ausência da fase dolomita. A presença de cobre é referente à grade onde a amostra foi depositada para análise. Adicionalmente, a imagem V.8 obtida por microscopia eletrônica de transmissão da atapulgota após rápido tratamento ácido para remoção de dolomita mostra a manutenção da morfologia fibrosa da argila. São fibras longas de espessura nanométrica.

De acordo com o boletim da M-I SWACO, carbonato de cálcio é solúvel em meio ácido. A dolomita, $MgCa(CO_3)_2$, reagiria com o meio ácido segundo as equações a seguir:



Também outros ácidos, como ácido clorídrico, ácido acético e ácido fórmico (RAY et al. 1957), são eficazes na remoção da dolomita. Uma vez que a atapulgota seria, na continuação do trabalho, ativada em soluções ácidas não foi preciso remover previamente a

dolomita. Dessa forma, a argila passou unicamente pelo processo de sedimentação (para remoção do quartzo) antes das ativações ácidas.

V.2.2. ATIVAÇÃO ÁCIDA

A ativação ácida, procedimento para liberação de canais estruturais da argila, foi realizada utilizando H_2SO_4 e HCl. A primeira série de experimentos seguiu o planejamento fatorial realizado para o ácido sulfúrico, como mostrado na Tabela IV.2 e as amostras resultantes de cada tratamento foram analisadas por DRX, cujos padrões são mostrados na Figura V.10.

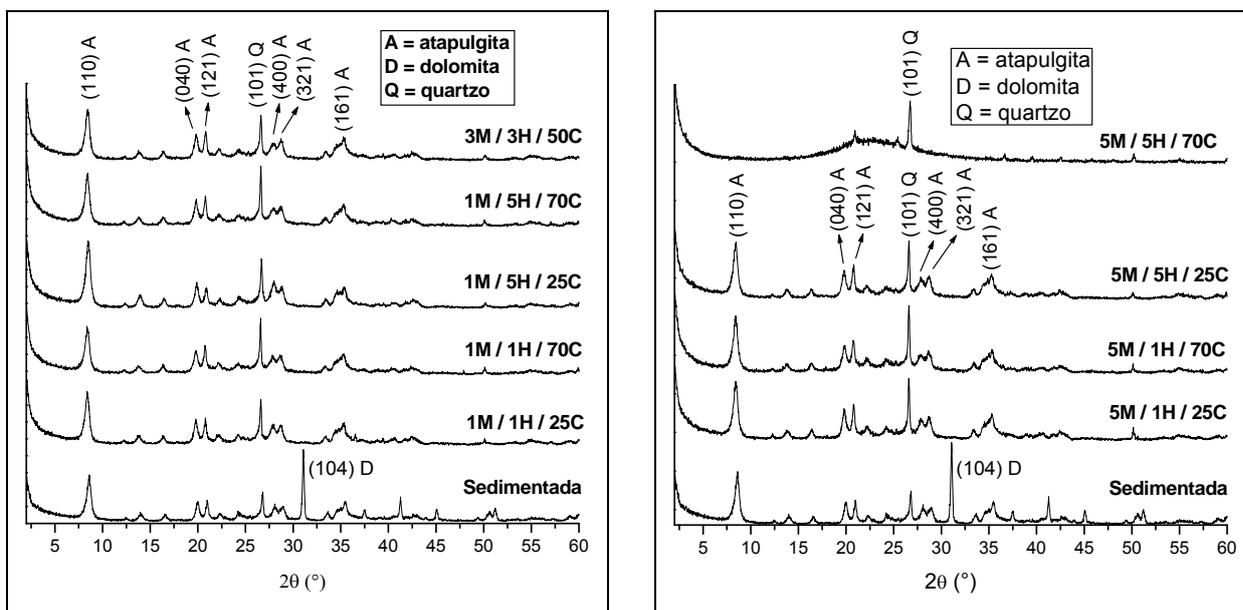


Figura V.10 – Difratoograma das amostras ativadas em H_2SO_4 .

Observa-se, como esperado, a completa remoção da dolomita. Os picos referentes a atapulgita permanecem após todos os testes, exceto após o tratamento mais agressivo (5M / 5H / 70C). A provável lixiviação da argila foi investigada por FTIR (Figura V.11).

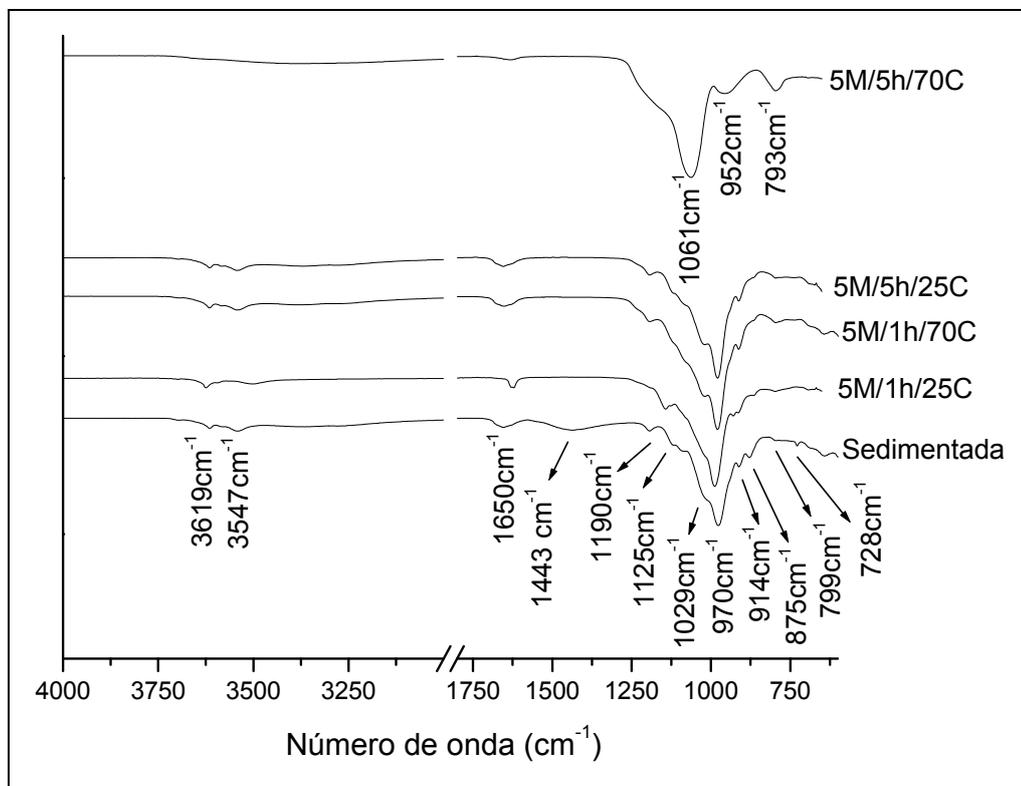
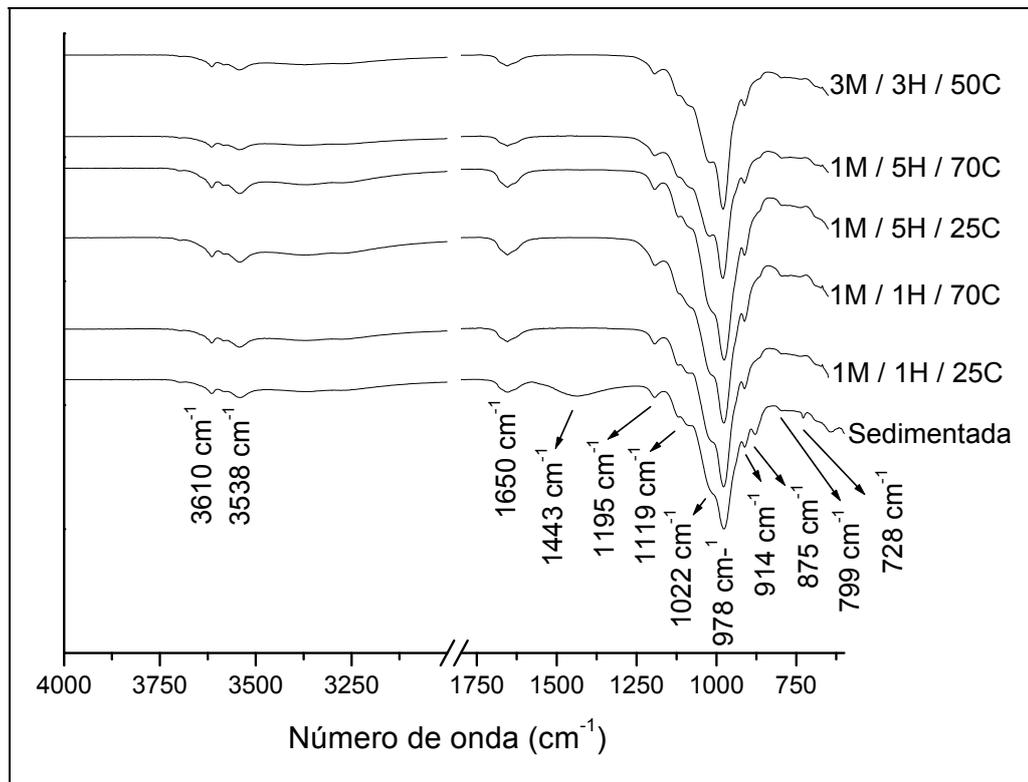


Figura V.11 – FTIR das amostras ativadas em H_2SO_4 .

As bandas encontradas foram comparadas com aquelas caracterizadas por diferentes autores, dentre os quais AUGSBURGER et al. (1998); CHEN et al. (2007); FROST et al. (2001); FROST e MENDELOVICI (2006); MENDELOVICI (1973). As ligações atribuídas a cada uma estão na Tabela V.5.

Todas as amostras ativadas, exceto daquela submetida ao tratamento mais agressivo (5M / 5h / 70C), apresentaram as bandas características de argilominerais e a banda em $\approx 1198 \text{ cm}^{-1}$, característica da atapulgita. As bandas apresentadas por 5M / 5h / 70C são aquelas da sílica livre, indicando lixiviação da argila.

De acordo com CHEN et al. (2007), as amostras ativadas deixam de apresentar bandas em 1473, 881 e 728 cm^{-1} , indicando a remoção dos carbonatos presentes na argila (essas bandas seriam características de carbonatos) e passam a apresentar a banda em 3730 cm^{-1} . Observou-se o desaparecimento das bandas em 728, 875 e 1443 cm^{-1} nas amostras tratadas, entretanto, banda em 3730 cm^{-1} não foi encontrada.

AUGSBURGER et al. (1988) considera a banda em 728 cm^{-1} relativa a flexão das ligações Al, Mg-O enquanto CHEN et al. (2007) a considera relativa a carbonatos presentes. Como essa banda desapareceu após tratamento ácido, é provável que para as amostras analisadas ela seja referente a carbonatos (impurezas).

Tabela V.5 – FTIR das amostras ativadas em H₂SO₄.

Adaptada de AUGSBURGER et al. (1998)

bandas (cm ⁻¹)	literatura (cm ⁻¹)	vibração das ligações
3610/3619	3614	M ₂ -OH; onde M = Mg, Al, Fe
3538/3547	3580/3543	água de coordenação
1650	1650	água total
1190/1195	1198	Si-O-Si ^[1]
1119-1029	1120	SiO ₃
970/978	983	SiO ₃ ^[2]
914	910	SiO ₃ + Al ₂ -OH + (Al, Fe)-OH
875 ^[3]	-	
799	800	Fe ₂ -OH + (Mg, Al, Fe)-OH
728	730	Al, Mg-O ^[4]

Caso a argila tenha sido completamente lixiviada, as bandas na região entre 3620 e 3550 cm⁻¹, entre 1400 e 400 cm⁻¹ e em 1660 cm⁻¹ desaparecem e surgem bandas características da sílica livre, listadas abaixo (MENDELOVICI, 1973; SUÁREZ BARRIOS et al., 1995).

1061	1090	Si-O
952	960	SiOH
793	800	SiOH

^[1] Segundo MENDELOVICI (1973) essa banda é característica da atapulgita.

^[2] AUGSBURGER et al. (1998) atribui a banda 983 cm⁻¹ a SiO₃, enquanto FROST e MENDELOVICI (2006) atribuem a banda em 960 cm⁻¹ a vibração Si-O-H de atapulgitas ativadas.

^[3] Embora essa banda não tenha sido caracterizada no trabalho de AUGSBURGER et al. (1998) CHEN et al. (2007) atribuiu a mesma a carbonatos presentes nos canais argilosos.

^[4] AUGSBURGER et al. (1998) consideram essa banda como flexão das ligações Al-O, Mg-O, entretanto, CHEN et al. (2007) consideram como vibração característica de carbonatos (impurezas nos canais argilosos).

Ao comparar o EDS da amostra como recebida com o EDS das amostras ativadas, observou-se redução do pico referente ao Mg, que pode ser atribuída à dissolução da dolomita. O tratamento mais agressivo resultou em total redução do Mg, confirmando a lixiviação da argila.

As bandas encontradas no trabalho estão em concordância com o trabalho de AUGSBURGER et al. (1998) e de outros autores. A banda em 1198 cm^{-1} , característica da atapulgita segundo MENDELOVICI (1973) aparece levemente deslocada em todas as amostras ativadas, indicando a manutenção da estrutura cristalina após tratamento ácido, com exceção da amostra 5M / 5h / 70C. Essa amostra apresenta as bandas características da sílica livre (1061 , 952 e 793 cm^{-1}), caracterizadas por MENDELOVICI (1973); SUÁREZ BARRIOS et al. (1995), conforme a Tabela V.6. Tal fato indica a lixiviação da argila, o que pôde ser confirmado no EDS (Figura V.12).

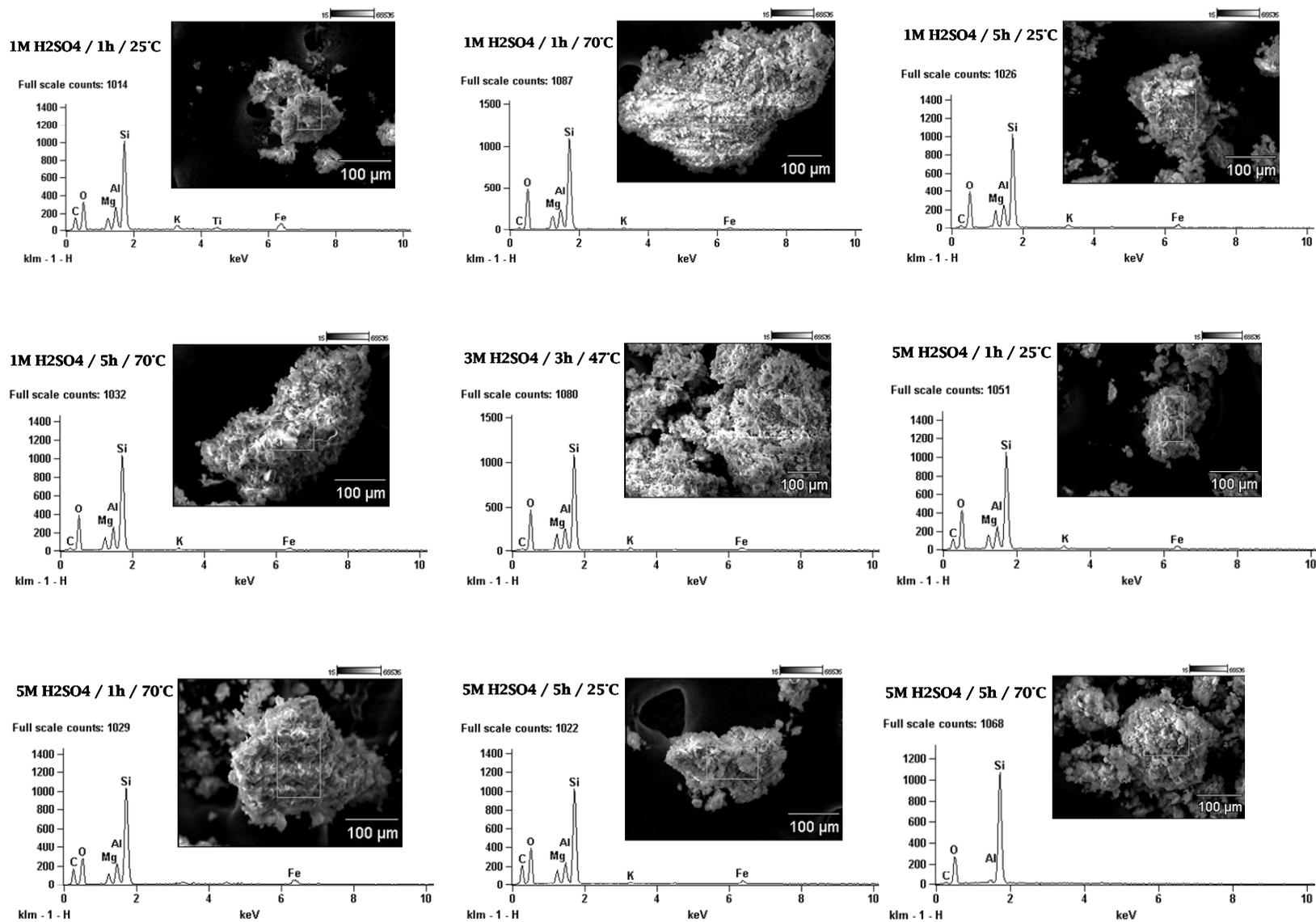


Figura V.12 – EDS das amostras ativadas em H₂SO₄.

A Tabela V.6 mostra os resultados de área superficial BET e de volume de poros das amostras submetidas a ativação ácida com H₂SO₄, sendo que a área superficial da argila foi utilizada como resposta do planejamento de experimentos.

Tabela V.6 – Resultados de BET da atapulgita antes e após ativação com H₂SO₄.

Amostra	Área (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)
CR	84	0,24
1M/1h/25C	123	0,36
1M/1h/70C	169	0,38
1M/5h/25C	115	0,36
1M/5h/70C	180	0,43
3M/3h/47C	150	0,39
5M/1h/25C	162	0,40
5M/1h/70C	282	0,62
5M/5h/25C	167	0,41
5M/5h/70C	278	0,70

Observou-se aumento de área em todas as amostras, bem como do volume de poros como resultado da maior liberação de canais. Através do planejamento de experimentos a correlação entre área superficial (X) e os parâmetros foi encontrada com a regressão linear da curva:

$$X = 33,0 + 18,9 x_1 + 0,25x_2 + 1,90x_3.$$

O coeficiente absoluto de maior valor está relacionado à variável concentração (x_1), seguido do coeficiente relacionado a temperatura (x_3). Tempo (x_2) tem o menor efeito. A visualização dos efeitos foi facilitada ao se gerar o gráfico Pareto dos efeitos e o gráfico do cubo (Figura V.13).

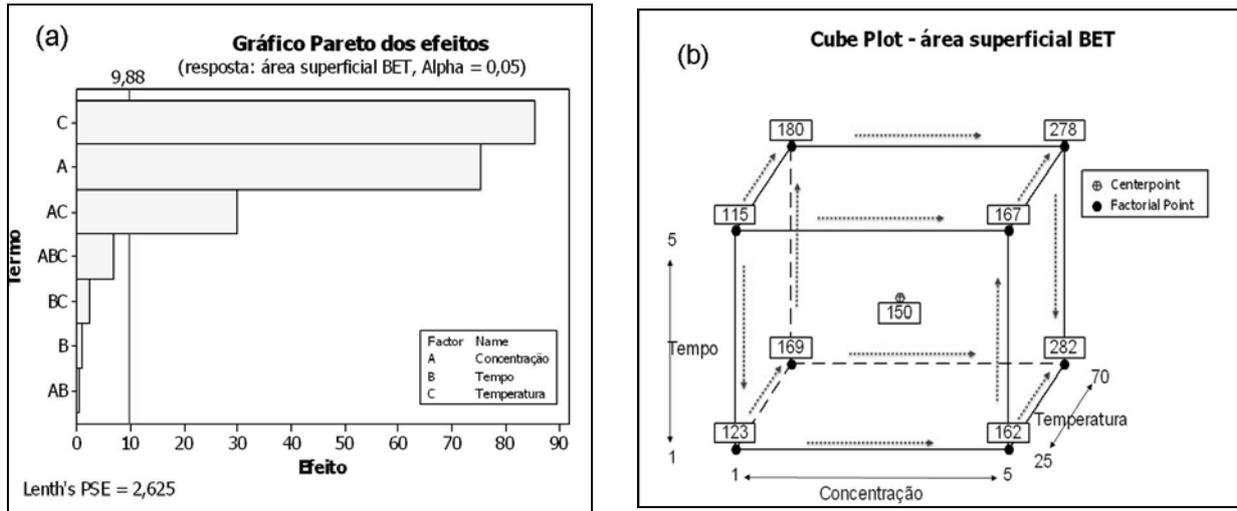


Figura V.13 – (a) Gráfico Pareto e (b) Cubo dos resultados de área da ativação em H_2SO_4

Observa-se que os efeitos da concentração e da temperatura trouxeram significativos ganhos em área superficial, bem como o efeito conjunto de ambos. O tempo e as outras interações não foram efetivos. O maior valor de área ($282m^2/g$) se deu para argila tratada por 1h, a $70^\circ C$ em 5M H_2SO_4 . O ganho foi de aproximadamente 335% em relação a argila somente sedimentada.

Os resultados estão coerentes com aqueles apresentados por SUÁREZ BARRIOS et al. (1995) uma vez que esses autores encontraram maior ganho de área para atapulgita ativada em 5M HCl ($286m^2/g$) e para tratamento mais agressivo (7M HCl), a área encontrada foi menor ($250m^2/g$). Os autores encontraram progressiva redução da quantidade de MgO quanto mais concentrada fosse a solução ácida (as

ativações foram realizadas em temperatura ambiente por 1h). Em todos os casos a morfologia permaneceu fibrosa.

Embora os ácidos utilizados não sejam os mesmos, para ambos os casos concentrações maiores da solução ácida promovem maior remoção de impurezas e remoção parcial ou total da camada octaédrica, além do maior valor de área superficial para ambos ter sido de $\approx 280\text{m}^2/\text{g}$.

Dentre as amostras ativadas com H_2SO_4 aquelas com maior área superficial foram 5M / 1h / 70C ($282\text{m}^2/\text{g}$) e 5M / 5h / 70C ($272\text{m}^2/\text{g}$). O EDS desta última mostrou a ausência de magnésio. Essa amostra foi então analisada por MET/EDS para observar a morfologia e confirmar a lixiviação (Figura V.14).

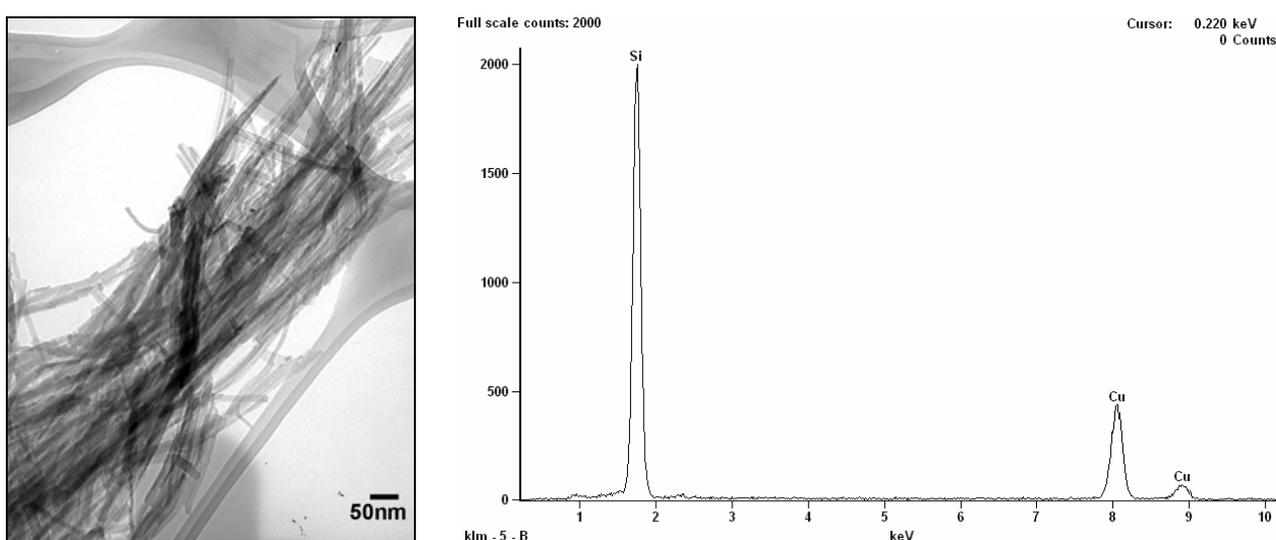


Figura V.14 – MET/EDS da amostra 5M / 5h / 70C

No EDS não há picos relativos ao Mg, Al ou Fe, apenas picos de Si e Cu. Este último está relacionado a grade onde foi depositado o material para análise. A ausência dos elementos componentes da camada octaédrica indica a lixiviação da argila, ainda que a morfologia fibrosa se mantenha. O resultado encontrado está de acordo com o trabalho de GALAN (1996) “o tratamento ácido aumenta a área

superficial, pois virtualmente destrói os minerais e produz sílica amorfa, preservando a morfologia fibrosa”.

A amostra de maior área superficial (5M / 1h / 70C) foi também caracterizada por MET/EDS (Figura V.15) e por fluorescência de raios-X (Tabela V.7).

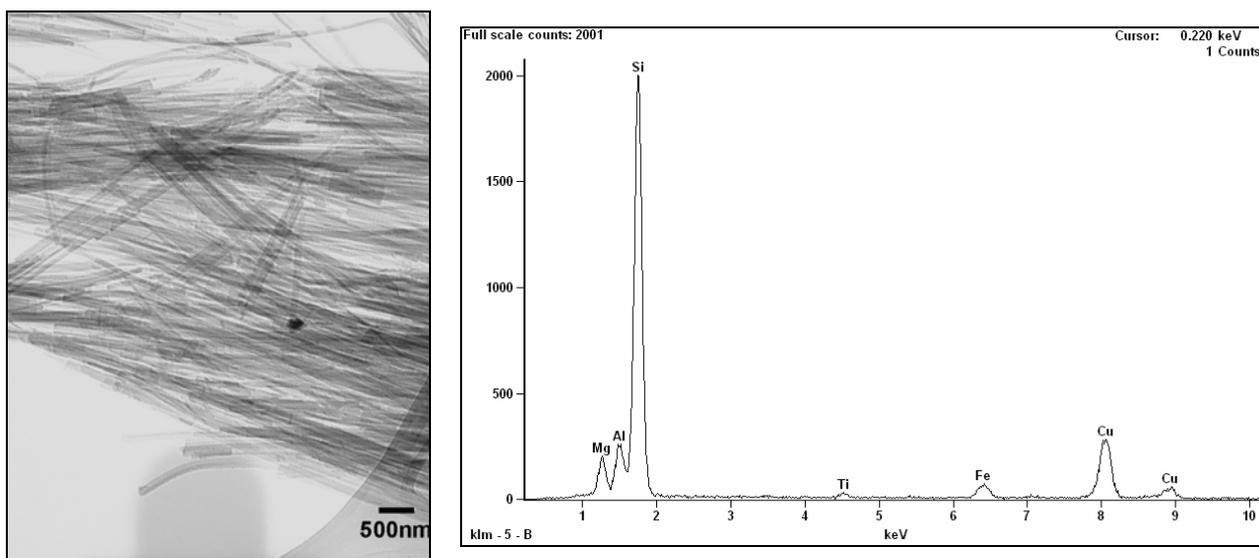


Figura V.15 – MET/EDS das fibras de 5M / 1h / 70C em H₂SO₄.

Observa-se a presença de picos relativos ao Mg, Al, Si e Fe, elementos característicos da atapulgita. O cobre está relacionado com a grade onde a amostra foi depositada. A presença de partículas nanométricas esféricas ricas em titânio sugere a presença de impurezas.

A redução de CaO e de MgO pode ser justificada pela eliminação da dolomita pós-tratamento ácido. Embora reduzido, o MgO componente da argila permanece, a quantidade de óxido de alumínio e de óxido de ferro é praticamente a mesma pós-tratamento, indicando a manutenção da estrutura da argila.

Tabela V.7 – FRX das amostras CR e 5M/1h/70C em H₂SO₄.

Determinações	Sedimentada - (%) massa	5M/1h/70C - (%) massa
SiO ₂	50,02	70,01
MgO	19,06	9,86
Al ₂ O ₃	14,57	14,08
Fe ₂ O ₃	4,95	4,16
CaO	9,60	0,06
K ₂ O	1,03	0,83
TiO ₂	0,78	1,01

A presença de potássio é atribuída aos cátions de compensação, contudo, titânio se encontra nas impurezas presentes. Novamente foi observada a presença de partículas ricas em titânio agregadas as fibras por MET/EDS (Figura V.16).

O EDS confirma a composição da partícula: titânio. Tais partículas nanométricas permanecem após decantação, aparentemente presas entre as fibras. Embora ativação seja efetiva na liberação dos canais, algumas partículas alojadas dentre as fibras permanecem.

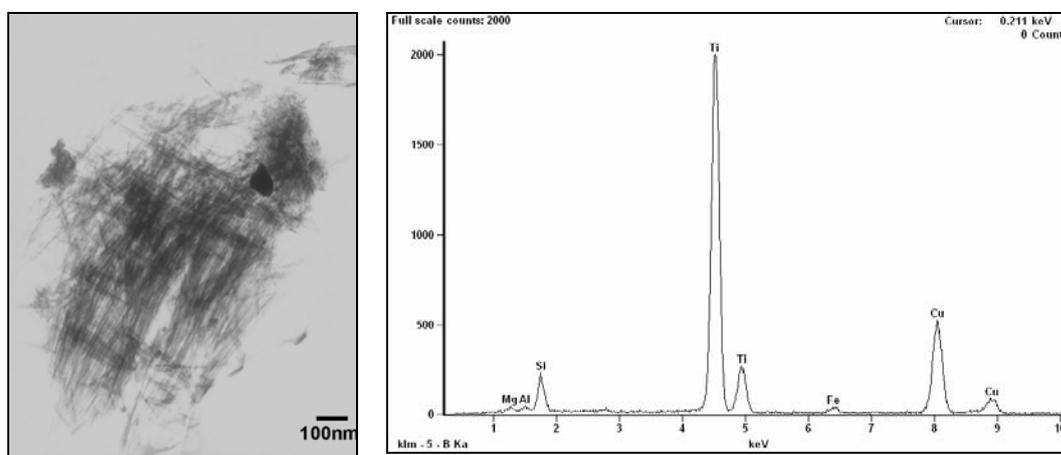


Figura V.16 – MET de partícula agregada as fibras na amostra 5M / 1h / 70C H₂SO₄.

Como o tempo de experimento não influenciou de maneira significativa o processo de ativação, nova série de experimentos foi planejada para o tratamento com HCl, fixando o tempo de experimento em 1h. Os experimentos foram realizados segundo o planejamento de experimentos, exposto na Tabela IV.3, e cada amostra foi primeiramente analisada por DRX cujos resultados são mostrados na Figura V.17.

Todas as amostras permaneceram cristalinas e sem dolomita após tratamento ácido. As amostras foram então analisadas por FTIR de forma a confirmar a presença de ligações características desse argilomineral (Figura V.18). As bandas encontradas foram comparadas com aquelas caracterizadas por diferentes autores e as ligações atribuídas a cada uma estão na Tabela V.8.

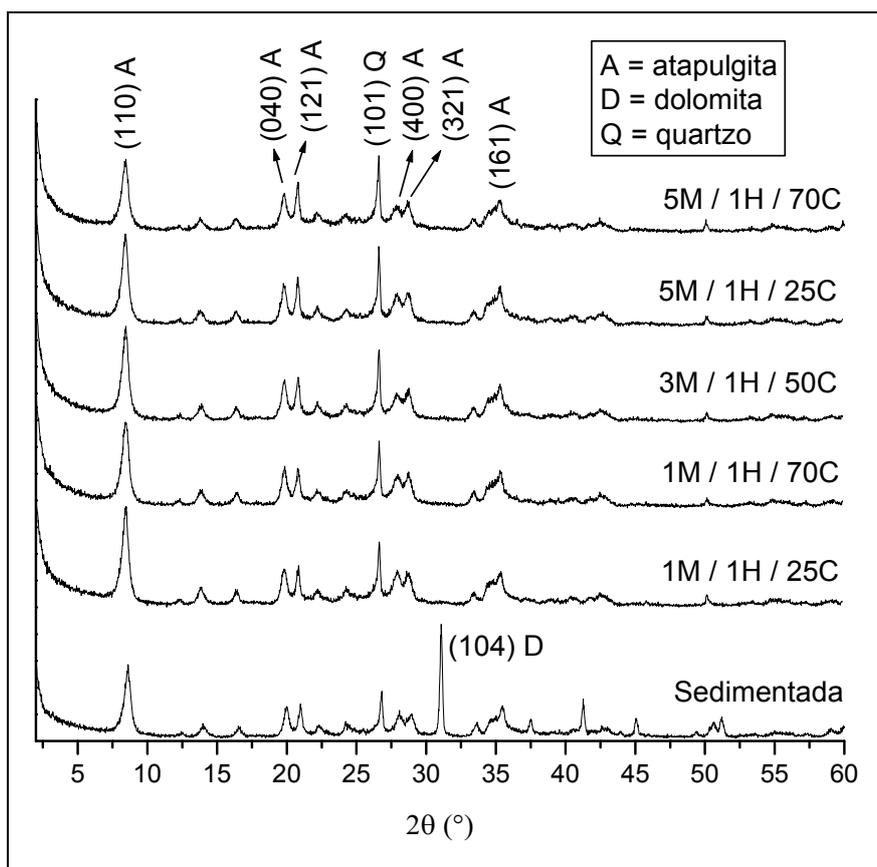


Figura V.17 – Difratoograma da atapulgita ativada em HCl.

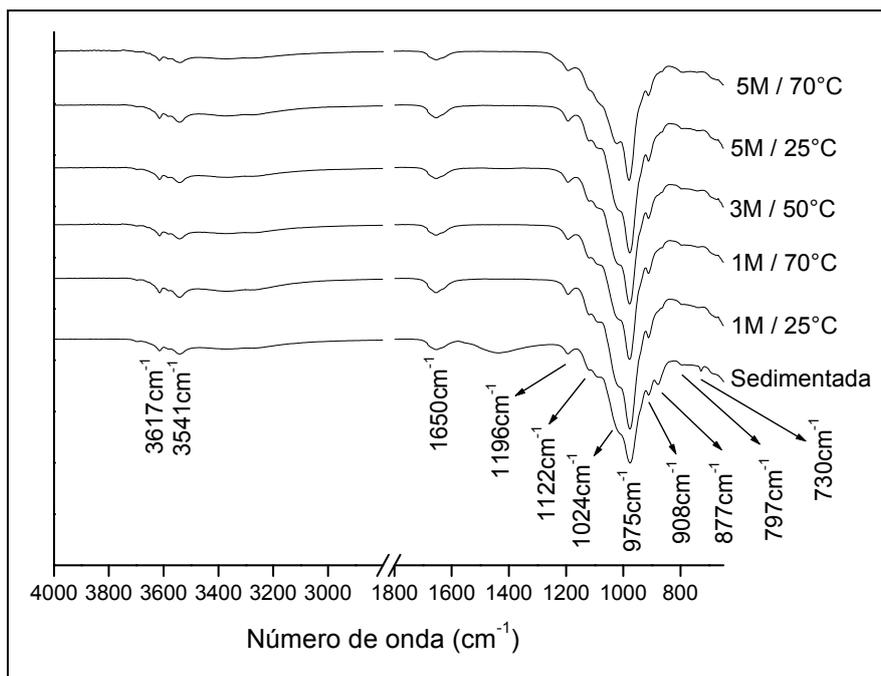


Figura V.18 – FTIR das argilas ativadas em HCl.

Tabela V.8 – Bandas de FTIR das amostras ativadas em HCl.

bandas (cm ⁻¹)	literatura (cm ⁻¹)	ligações
3617	3614	M ₂ -OH; onde M = Mg, Al, Fe
3541	3580, 3543	água de coordenação
1650	1650	água total
1196	1198	Si-O-Si, característica da atapulgita
1122-1024	1120	SiO ₃
975	983	SiO ₃
914-908	910	SiO ₃ + Al ₂ -OH + (Al, Fe)-OH
877	-	-
797	800	Fe ₂ -OH + (Mg, Al)-OH + (Mg, Fe)-OH
730	730	(Al, Mg-O)

Todas as amostras ativadas apresentaram as bandas características de argilominerais, inclusive a banda em $\approx 1198 \text{ cm}^{-1}$, característica da atapulgita. (MENDELOVICI, 1973) As bandas encontradas para as amostras ativadas com HCl são as mesmas encontradas nas amostras tratadas com H_2SO_4 , a exceção de 5M / 5h / 70C. Os tratamentos não parecem ter sido agressivos à argila, uma vez que os padrões de FTIR foram bem próximos. A efetividade da ativação em relação ao aumento de área superficial foi medida por análise BET (Tabela V.9).

Tabela V.9 – Área superficial das amostras tratadas em HCl.

Amostra	Área (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)
CR	84	0,24
5M/70C	188	0,40
5M/25C	131	0,34
3M/50C	134	0,35
1M/70C	128	0,34
1M/25C	123	0,34

O maior ganho de área se deu para amostra submetida a tratamento mais agressivo (5M/70C), $188 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja aproximadamente 220%. Nenhuma amostra foi lixiviada. Os dados de área superficial foram considerados como resposta do planejamento de experimentos, obtendo-se a seguinte equação de regressão:

$$x = 82,6 + 8,50x_1 + 0,7x_3.$$

Observa-se maior coeficiente absoluto precedendo x_1 , ou seja, concentração da solução ácida parece ter efeito mais significativo que a temperatura de experimento. Contudo, o gráfico Pareto (Figura V.19), embora mostre maior importância da concentração que da temperatura no aumento de área, mostra também que nenhum deles pode ser considerado realmente efetivo.

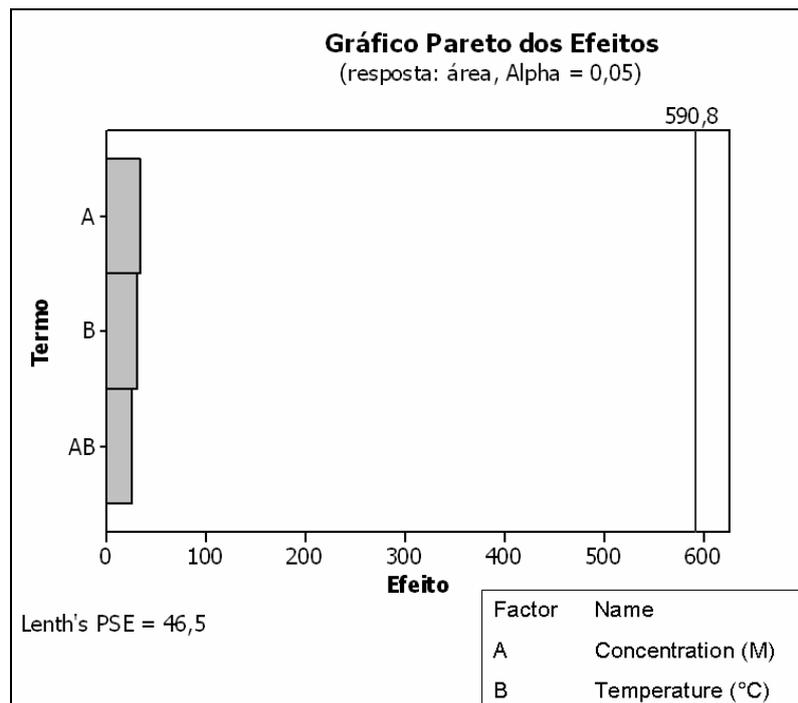


Figura V.19 – Gráfico Pareto da ativação com HCl

De forma a comparar a composição da amostra apenas sedimentada com a amostra 5M / 70C, foi realizada fluorescência de raios-X dessas amostras e o resultado está na Tabela V.10.

Tabela V.10 – FRX das amostras padrão e 5M / 70C.

Determinações	Sedimentada - (%) massa	5M / 70C - (%) massa
SiO ₂	50,02	67,38
MgO	19,06	10,72
Al ₂ O ₃	14,57	15,07
Fe ₂ O ₃	4,95	4,72
CaO	9,60	-
K ₂ O	1,03	1,01
TiO ₂	0,78	1,10

A presença de MgO em quantidade considerável e de óxido de alumínio e de óxido de ferro indicam liberação de canais sem lixiviação da argila. Não há CaO após tratamento devido a remoção da dolomita. O potássio está na forma de cátion de compensação e o titânio indica a presença de impurezas. Com intuito de analisar a morfologia da amostra 5M / 70C, foi realizada análise de MET/EDS (Figura V.20). Argila tratada em 5M HCl a 70°C permanece com a morfologia fibrosa, não houve lixiviação e há partículas de impurezas de titânio.

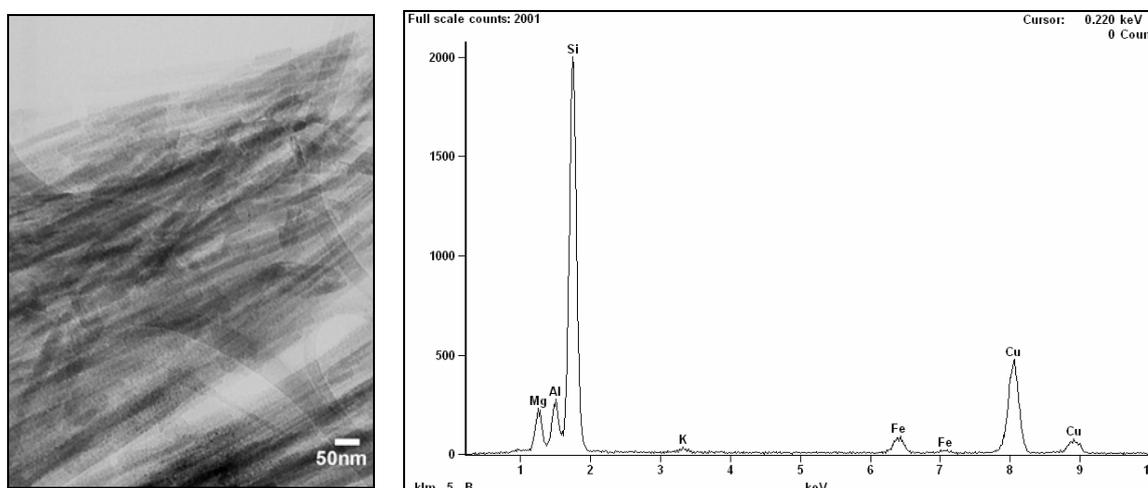


Figura V.20 – MET/EDS da amostra 5M / 70C.

Comparando-se os dois tratamentos ácidos realizados em solução ácida 5M por 1h a 70°C observa-se que o ácido sulfúrico foi mais efetivo na limpeza dos canais resultando em aumento de área mais significativo.

As amostras ativadas em HCl e tratadas em H₂SO₄, a exceção de 5M / 5h / 70C, tiveram sua estrutura cristalina mantida, houve aumento de área superficial, o que indica remoção de impurezas e liberação de canais. De acordo com a aplicação, as condições de tratamento poderão ser adequadas de forma a se obter o melhor produto.

V.3. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS COMPÓSITOS

Os hidrogéis de PVA (0% AT) e os géis compósitos (3 e 5% AT) foram produzidos seguindo o planejamento de experimentos detalhado na Tabela IV.4 (primeira seqüência de géis). O resultado foram filmes que, ao serem imersos em água destilada e desionizada, intumesciam, como mostrado na Figura V.21.

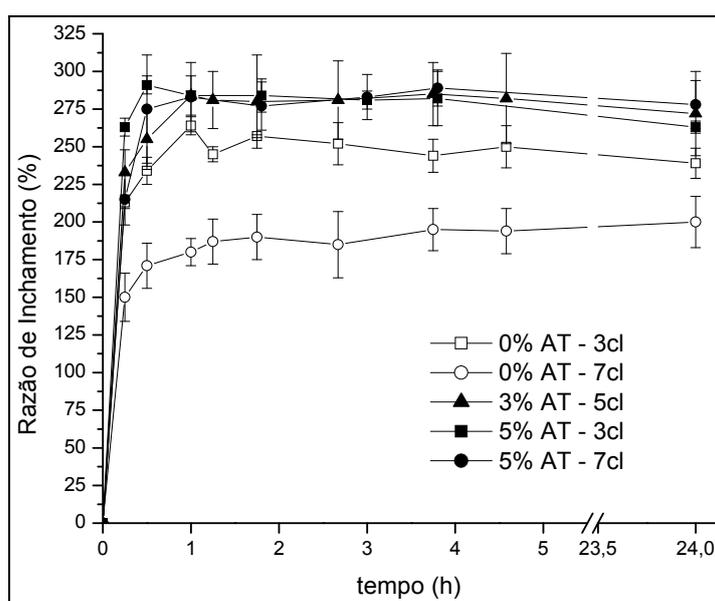


Figura V.21 – Razão de Intumescimento da primeira seqüência de géis.

Observa-se que o menor ganho de massa se dá para o hidrogel polimérico submetido a 7 ciclos de reticulação. Quanto maior o número de ciclos de criogelificação a que a amostra foi submetida, maior será a fase contendo cristalitos e menor a região amorfa, acarretando menor a expansão da rede em água quando comparada ao gel de PVA submetido a 3 ciclos (RICCARDI et al. 2005).

Os géis compósitos (3% ou 5% de argila) apresentaram ganho de massa superior aos géis simplesmente poliméricos (0% argila). Entretanto, a quantidade de argila e o número de ciclos de reticulação não permitiram diferenciar o comportamento dos géis compósitos entre si.

Uma vez atingido o equilíbrio do intumescimento, as amostras foram secas em estufa (50°C). A partir das equações IV.6 foi calculado o grau de intumescimento no equilíbrio – GIE e fração gel - FG (Figura V.22).

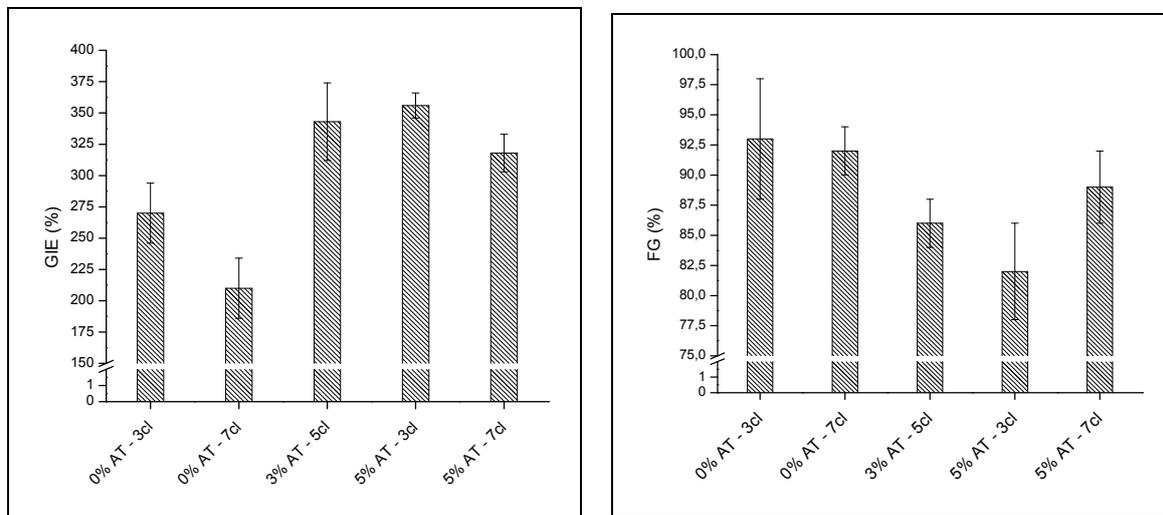


Figura V.22 – GIE e FG das amostras da primeira seqüência.

Os géis compósitos apresentaram os maiores valores de GIE observados, embora os menores valores de fração gel tenham sido para as amostras 3% - 5cl e 5% 3cl, indicando que a porção amorfa nesses géis é menor. Alguns autores sugerem que

a presença de argila diminui o grau de intumescimento no equilíbrio, pois a presença do argilomineral facilitaria a formação de cristalitos. (KOKABI et al. 2007; STAWHECKER e MANIAS, 2001; PENG e CHEN, 2006). Uma explicação para o aumento do grau de intumescimento (GIE) observado nos experimento, seria o efeito da argila na cristalização do polímero (possível percolação das cadeias de PVA em rede de fibras da argila), ou até mesmo a aglomeração da argila. A Figura V.23 mostra os difratograma das amostras.

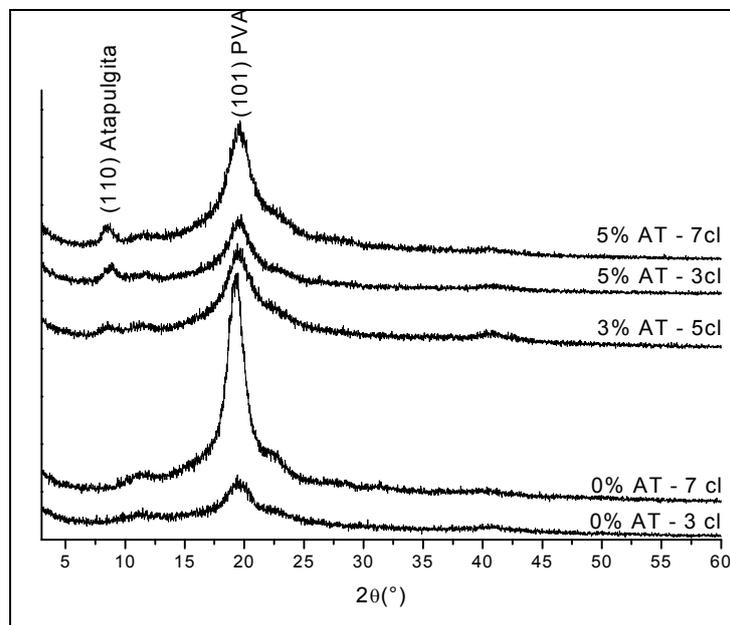


Figura V.23 – DRX das amostras da primeira seqüência.

O polímero, por ser semicristalino, apresenta um “pico” largo no difratograma. A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho aparente de cristalitos, conforme a Tabela V.11.

Tabela V.11 – Grau de cristalinidade das amostras da primeira sequência.

Amostra	Cristalitos (Å)
0% - 3cl	40,5
0% - 7cl	54,8
3% - 5cl	42,0
5% - 3cl	42,7
5% - 7cl	42,8

Observa-se o menor e o maior tamanho de cristalito para o gel simplesmente polimérico, submetidos a 3 e 7 ciclos, respectivamente. Os géis compósitos apresentaram alto grau de intumescimento no equilíbrio e o tamanho dos cristalitos foi intermediário ao tamanho de cristalito dos géis poliméricos. Os compósitos apresentam os mesmos tamanhos de cristalito. Em relação à fração gel, a amostra 5% 3cl apresentou o menor valor, o que indica menor tamanho da porção amorfa.

Segundo STRAWHECKER E MANIAS, 2001, no caso de PVA / montmorilonita, o polímero se liga ao oxigênio dos silicatos por ligações de hidrogênio. Essas interações favorecem a adsorção de cadeias, os cristais são nucleados na superfície e crescem alongados. PENG e CHEN, 2006^a, estudaram géis de PVA / atapulgita e observaram que a rugosidade e os grupamentos OH na superfície da atapulgita funcionavam como sítios de nucleação do PVA, aumentando a cristalinidade conforme aumentava o teor de argila no gel.

Como o resultado da primeira sequência de géis difere daqueles encontrados pelos autores citados, algumas hipóteses sugeridas são: a presença das fibras dificulta a mobilidade das cadeias do PVA; a grande quantidade de fibras de atapulgita poderia criar uma rede por entre a qual as cadeias de PVA teriam de passar; as partículas de argila poderiam oferecer grande área para nucleação, formando cristalitos menores, e de acordo com HASSAN et al., 2000, quando em meio aquoso, pequenos cristalitos de PVA se dissolvem.

Fotografias de MEV (Figura V.24) mostraram a distribuição de aglomerados de argila (fibras entre 2 e 100 μm) na seção reta dos filmes compósitos.

A análise da seção reta dos filmes mostra a dispersão da argila na matriz (PVA). O método parece eficaz em dispersar a argila de forma homogênea. As partículas não formam grandes aglomerados e as franjas de deformação são provenientes de fratura parcialmente dúctil.

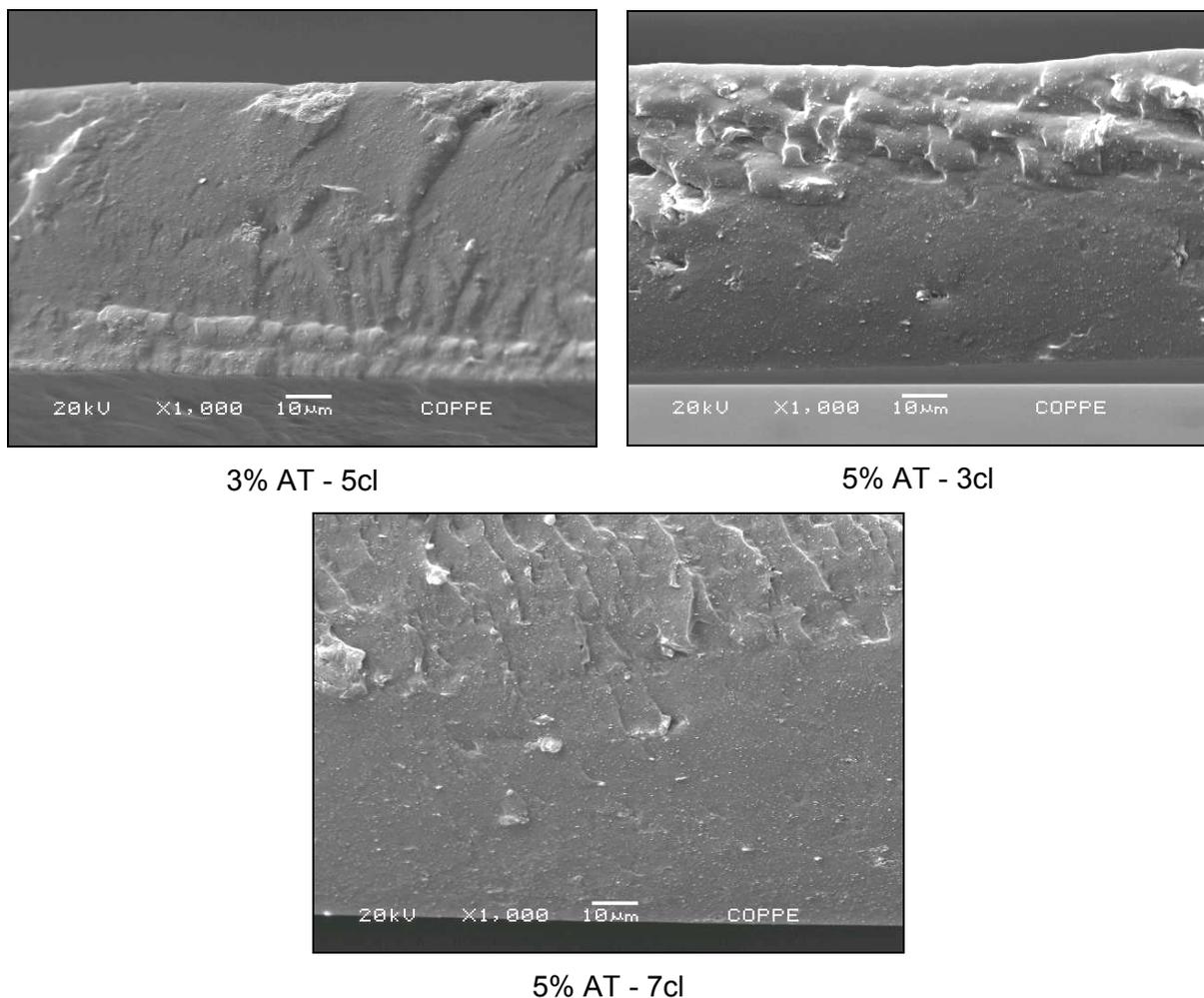


Figura V.24 – MEV dos filmes compósitos.

Os resultados de GIE após 5 dias de intumescimento são considerados como as respostas do comportamento dos géis em água. Através do planejamento de

experimentos a correlação entre GIE (X) e os parâmetros [quantidade de argila (x_1) e número de ciclos (x_3)] foi encontrada com a regressão linear da curva:

$$X = 312 + 19,4 x_1 - 12,3 x_2$$

O coeficiente absoluto de maior valor está relacionado à quantidade de argila, ou seja esse é o parâmetro de maior influencia para o GIE. A visualização dos efeitos é facilitada com o gráfico pareto dos efeitos (Figura V.25)

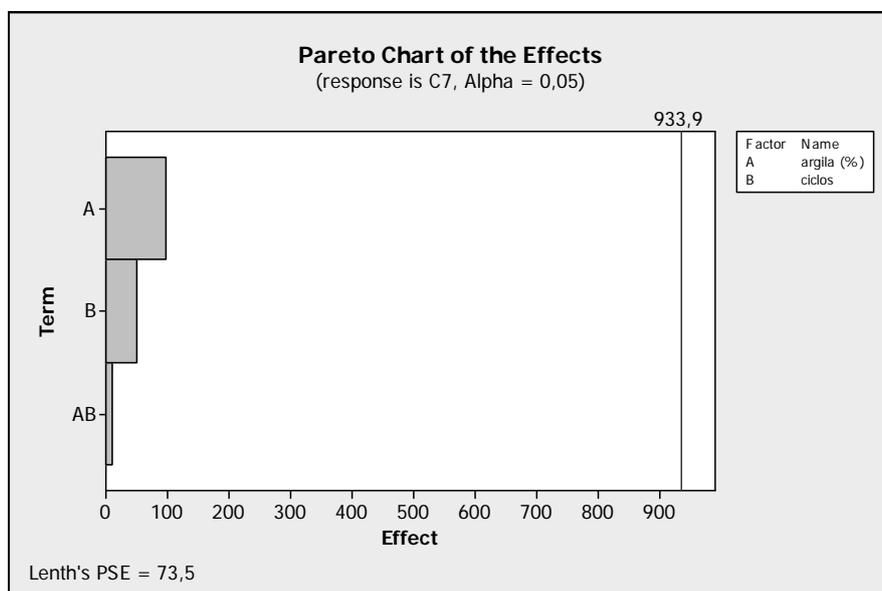


Figura V.25 - Gráfico pareto dos efeitos para o GIE dos géis.

Embora nenhum efeito possa ser considerado significativo, a quantidade de argila tem quase o dobro da influencia do número de ciclos. Fixou-se, assim, para os experimentos subseqüentes, 5 ciclos de reticulação e variou-se a quantidade de argila. Os hidrogéis foram produzidos contendo 0, 1 e 3 peso% de argila em relação a massa de polímero adicionada.

Os novos filmes foram submetidos novamente a intumescimento, a partir do qual foram calculados o grau de intumescimento no equilíbrio (GIE) e a fração gel (FG) das amostras (Figura V.26).

Observa-se que o mais baixo valor de intumescimento no equilíbrio (GIE) e maior fração gel (FG) para o gel contendo 1% em peso de atapulgita, embora a diferença entre os dados não seja significativa. A partir do difratograma obteve-se o tamanho aparente de cristalito (Tabela V.12).

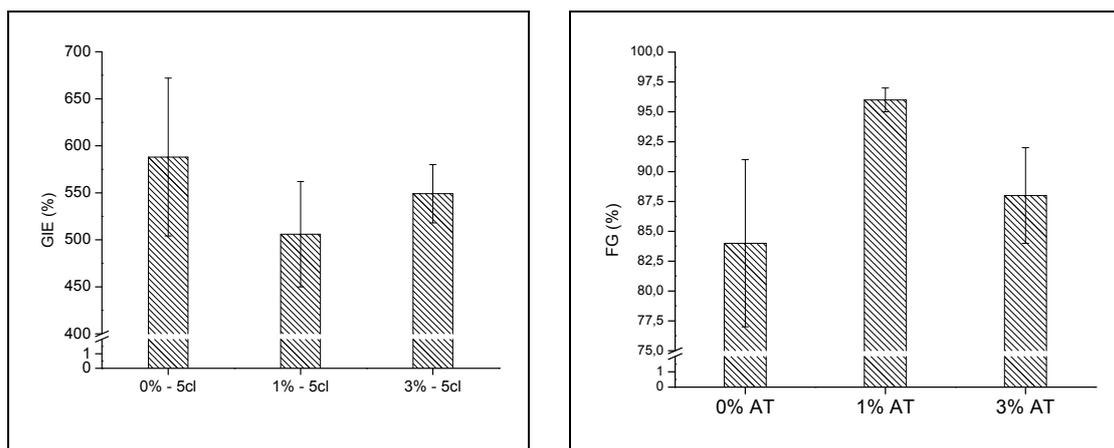


Figura V.26 – GIE e FG da segunda seqüência de experimentos.

Tabela V.12 – Tamanho aparente de cristalito da segunda seqüência de amostras.

Amostra	Cristalito (Å)
0% - 5cl	43,4
1% - 5cl	47,6
3% - 5cl	54,1

Para o mesmo número de ciclos de criogelificação, o menor grau de intumescimento observado foi para o gel contendo 1% de argila. O tamanho dos cristalitos aumentou com a quantidade de argila, fato que indica que para um mesmo numero de ciclos de criogelificação, a argila estaria servindo como substrato para nucleação e crescimento dos cristalitos. Tal fato é viável. No trabalho de PENG e CHEN (2006) a atapulgita funcionou como sítio de nucleação do PVA, aumentando o

grau de cristalização do gel. Fato curioso foi que o gel contendo 1% argila apresentou o menor GIE, mas a maior fração gel.

Nova seqüência de experimentos foi baseada na produção de géis simplesmente poliméricos e géis contendo 1% em peso de atapulgita ativada (5M / 1h / 70C) e não ativada. As amostras foram designadas: 0%, 1% argila e 1% argila ativada, respectivamente. Os filmes foram imersos em água destilada e o resultado da razão de intumescimento está exposto na Figura V.27.

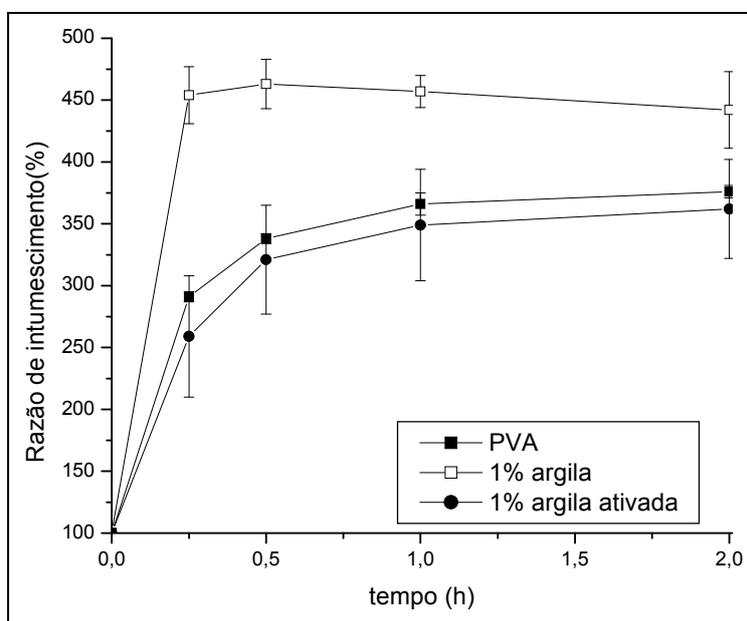


Figura V.27 – Razão de Intumescimento da terceira seqüência de experimentos.

Amostra contendo 1% de atapulgita apresentou alta razão de intumescimento, entretanto, a amostra puramente polimérica e aquela contendo 1% atapulgita ativada apresentaram comportamento similar. Ao analisar o GIE e a FG, apresentados na Figura V.28, observa-se o maior grau de intumescimento e menor fração gel para amostra 1% argila, embora a diferença entre elas não possa ser considerada significativa. Fato curioso é que a amostra contendo a mesma quantidade de argila ativada apresenta GIE e FG praticamente idênticos a amostra polimérica apenas.

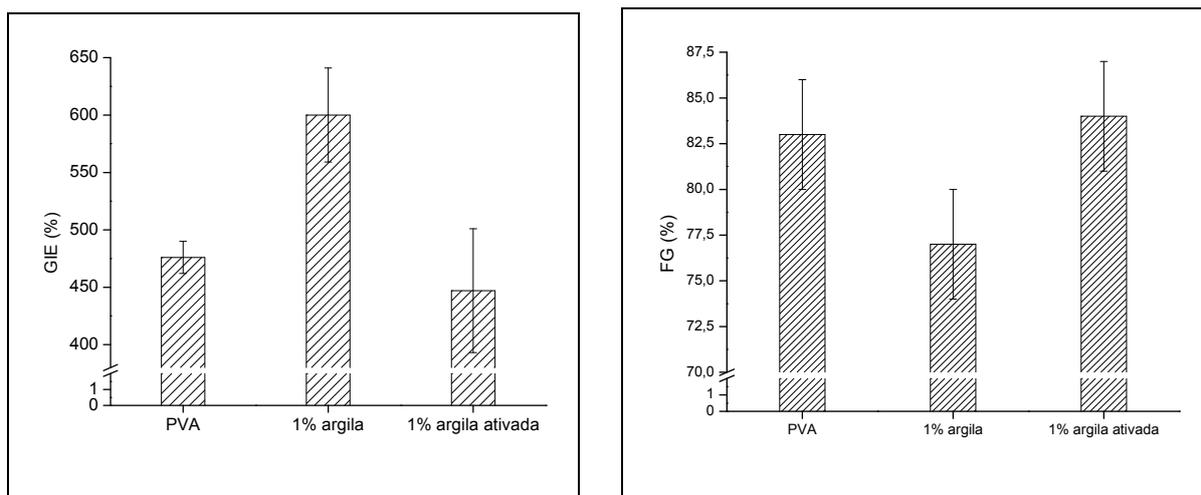


Figura V.28 – GIE e FG da terceira seqüência de experimentos.

A diferença de GIE entre as amostras de mesma composição submetidas ao mesmo número de ciclos de criogelificação pode ser atribuída a variações de tamanho e forma das amostras. A Figura V.29 mostra a análise de DRX das amostras. O pico mais intenso da atapulgita está praticamente ausente, provavelmente devido a pequena quantidade de argila presente. Foram calculados o tamanho aparente dos cristalitos referentes a cada amostra, conforme a Tabela V.13.

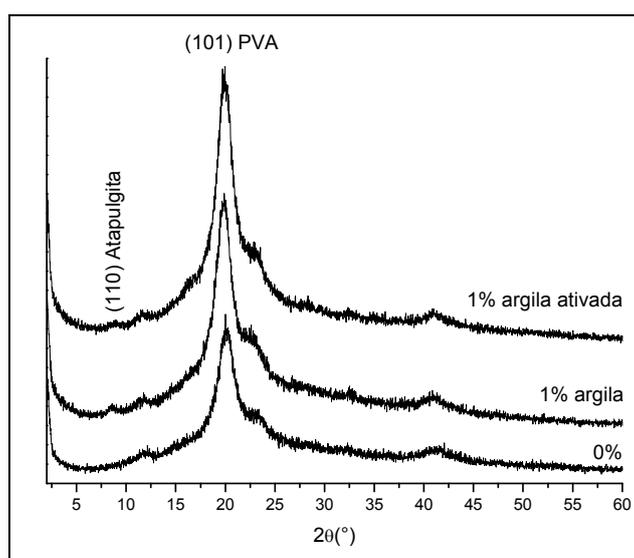


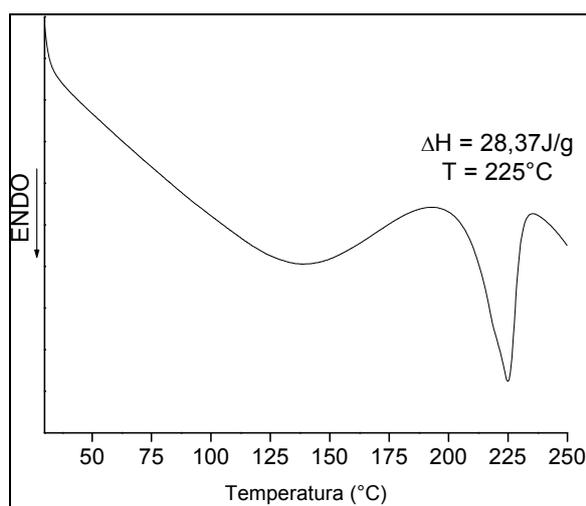
Figura V.29 - DRX das amostras da terceira seqüência de experimentos.

Tabela V.13 – Cristalitos da terceira seqüência de experimentos.

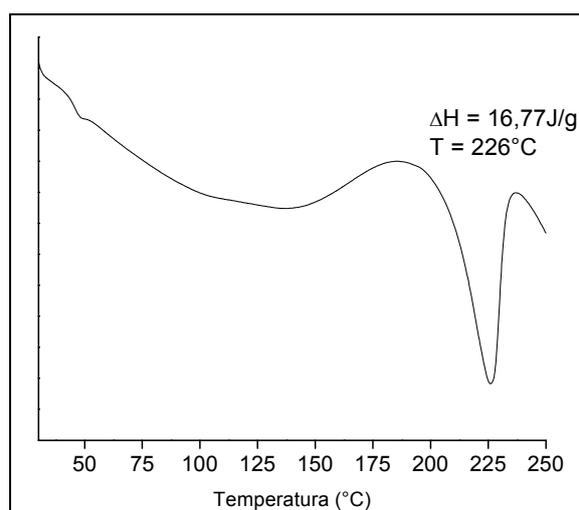
Amostra	Cristalito (Å)
0%	42,9
1% argila	47,3
1% argila ativada	53,5

O tamanho de cristalito foi maior para as amostras contendo argila, entretanto, a amostra ativada parece ter tido efeito positivo na nucleação e crescimento de cristais. O aumento dos cristalitos levou ao provável aumento da fase cristalina, diminuindo a fração gel. A argila ativada apresentou os maiores tamanhos de cristalitos, esse comportamento pode estar relacionado a modificação nos grupos funcionais da superfície da argila e pelo aumento da área superficial decorrente do efeito de lixiviação, levando a uma nucleação mais eficiente. Estudos posteriores serão realizados para uma melhor compreensão desse evento.

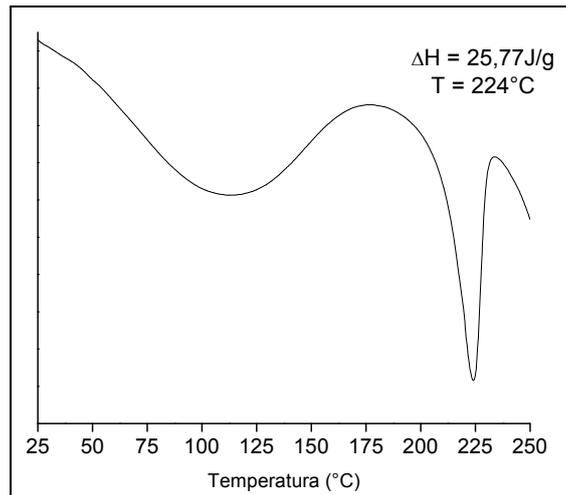
A caracterização térmica foi realizada em DSC (Figura V.30). A partir dos resultados foi possível o cálculo do grau de cristalinidade das amostras, como exposto na tabela V.14.



(a) PVA



(b) 1% argila



(c) 1% argila ativada

Figura V.30 - DSC das amostras do terceiro experimento.

Tabela V.14 – DSC das amostras do terceiro experimento.

Amostra	ΔH° (J/g)	X_c (%)
PVA	28,37	18,66
1% argila	16,77	11,03
1% argila ativada	25,77	16,95

Observa-se que as amostras PVA e 1% argila ativada têm aproximadamente o mesmo grau de cristalinidade, enquanto que a amostra 1% argila apresenta menor grau de cristalinidade, além de maior GIE. O tratamento de ativação foi efetivo não apenas no aumento do tamanho do cristalito, bem como no grau de cristalinidade, em relação a argila não ativada.

PENG e CHEN (2006, 2006^a) observaram aumento da cristalinidade para os géis contendo 1-2% de argila, devido ao efeito de nucleação de cristalitos pela argila. O trabalho de VIÇOSA et al. (2009) estudou a dispersão de sepiolita em PVA e concluiu que, quando a argila se encontra altamente dispersa na matriz polimérica, não há alterações na cristalinidade. Para caracterização mecânica, as amostras

submetidas ao ensaio de tração resultaram em curvas como as apresentadas na Figura V.31.

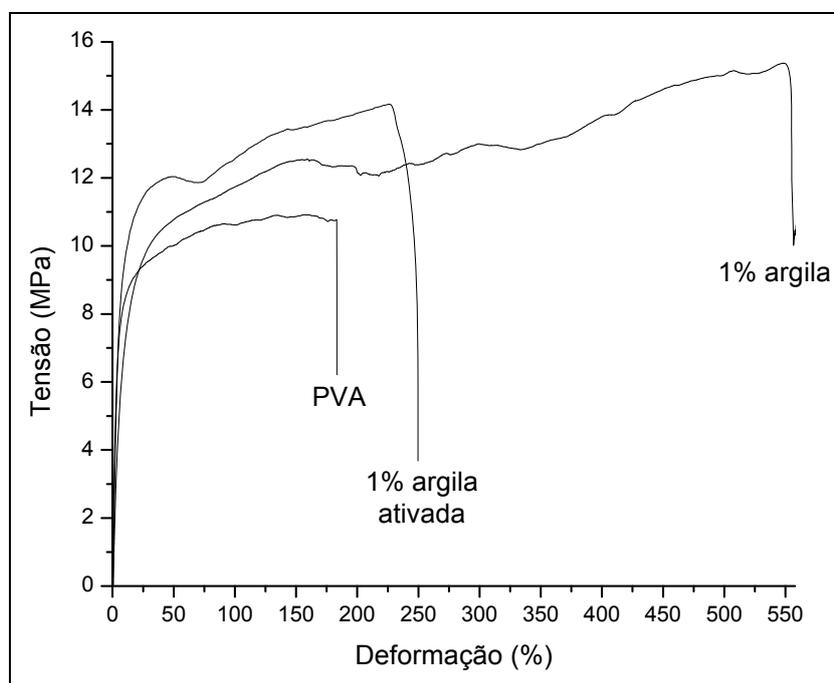


Figura V.31 – Ensaio de tração das amostras do 3º experimento.

Observa-se maior resistência para os filmes compósitos em relação ao filme simplesmente polimérico. Foram calculados os valores de limite de resistência a tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura de cada amostra e obtidas as médias. Os resultados estão na Tabela V.15.

Tabela V.15 – Resultados do ensaio de tração do 3º experimento.

Propriedades mecânicas	PVA	1% argila	1% argila ativada
Limite de resistência (MPa)	11	15	14
Alongamento (%)	183	555	250
Módulo de Young (MPa)	201	98	196

O limite de resistência a tração é superior para os géis compósitos em relação ao gel de PVA, entretanto, não há diferença significativa entre os valores de limite de escoamento. O alongamento é maior para a amostra 1% argila e o módulo de Young é o menor encontrado. O gel apenas polimérico e aquele contendo 1% de argila ativada apresentam módulos praticamente idênticos.

Observa-se maior resistência a tração para os géis compósitos, fato que foi estudado por XIANG et al. (2006); PENG e CHEN (2006^a); entre outros. Quando sob tensão trativa, as fibras da argila se orientam ao longo da direção de carregamento, prevenindo a propagação efetiva da trinca. Há então, um aumento do limite de resistência a tração (a medida que se propaga, a trinca encontra as partículas de argila, que lhe impedem propagação).

Em relação ao módulo de Young, quanto maior o grau de cristalinidade, provavelmente, há menor a mobilidade das cadeias do polímero, o que acarreta maior módulo. As amostras com maior grau de cristalinidade (PVA e 1% argila ativada) apresentaram os maiores valores de módulo. Como esperado, o alongamento dessas amostras é menor que o alongamento da amostra 1% argila.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

As máscaras faciais analisadas não apresentaram características similares de forma a se obter um padrão a ser aplicado à atapulgita. Como essa argila apresenta grande área superficial, pode ser um bom candidato a essa aplicação. Entretanto, partículas de quartzo e fibras superiores a 5µm são potencialmente carcinogênicas quando inaladas. Quando dispersas em meio aquoso o perigo desaparece, ou seja, deve haver cuidado durante a preparação da máscara.

Por ser um produto natural, há impurezas nos canais estruturais e agregadas as partículas do material. Procedimento de sedimentação mostrou-se efetivo na redução de quartzo e ativação ácida foi eficaz na remoção de dolomita e na liberação de canais. Amostra tratada em 5M H₂SO₄ por 1h a 70°C resultou em grande área superficial (282m²/g) sem aparente lixiviação da argila.

Atapulgita apenas tratada para remoção de impurezas agregadas foi utilizada como reforço de hidrogéis de PVA. Diferentes composições de hidrogéis mostraram a influencia da argila no crescimento de cristalitos e na fração gel.

Foram preparados filmes com 1% atapulgita sem impurezas agregadas e com 1% atapulgita ativada. A adição de argila em ambas as condições aumentou a resistência mecânica, contudo maior grau de cristalinidade e módulo de Young para os filmes compósitos foi conseguido para o filme contendo 1% argila ativada.

Uma vez que curativos requerem ambiente úmido, mas que permita circulação de vapor d'água, que seja resistente e flexível, tais géis seriam candidatos dignos de um estudo mais aprofundado.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES FUTURAS

- Otimizar a produção de hidrogéis compósitos de PVA / atapulgita;
- Testar a citocompatibilidade dos géis de PVA / atapulgita;
- Produção de filmes compósitos com diferentes matrizes poliméricas;
- Caracterização da superfície de atapulgita ativada via RMN;
- Estudar o efeito da dispersão da argila na cristalinidade do polímero.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.F. *Materiais de Construção, Cerâmica e Refratários*. Em: Abreu, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**, São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1973. 2ª ed, capítulo 7.

ÁGREN M.S. An amorphous hydrogel enhances epithelialisation of wounds. **Acta Dermato-Venereologica**, Vol. 78, nº 2, pp. 119-122, 1998.

AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, vol. 25, nº 6B, pp. 1145-1154, 2002.

AL-ANI, T., SARAPÄÄ, O. **Clay and Clay Mineralogy**, GEOLOGIAN TUTKUSKESKUS, 2008. Disponível em: <http://arkisto.gtk.fi>, m19, 3232, arquivo: m19_3232_2008_41.pdf, consultado em 02/11/2009.

AL-FUTAISI, A., JAMRAH, A., AI-HANAI, R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. **Desalination**, vol. 214, pp. 327-342, 2007.

ALKAN, M., DEMIRBAS, O., DOGAN, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 101, pp. 388–396, 2007.

ALVAREZ, M.L.O. As Expressões Idiomáticas nas Aulas de ELE: Um bicho de Sete Cabeças? Em: Isabel González Rey (Org.). **Les expressions figées en didactique des langues étrangères**, Proximités E.M.E, 2007. Vol. 1, 1ª ed, p. 159-179.

AUGSBURGER, M.S., STRASSER, E., PERINO, E., MERCADER, R.C., PEDREGOSA, J.C. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 59, n° 2, pp. 175-180, 1998.

BAILEY, S.W. "Structures of layer silicates". Em: Brindley GW & Brown G ed. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. Londres, Mineralogical Society, pp 1–123, 1980.

BALTAR, C.A.M., LUZ, A.B., OLIVEIRA, C.H., BALTAR, L.M. Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Atapulgitas do Piauí. Em: **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**, Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 1 ed, capítulo 5.

BIODERM RESEARCH, Shyam K. Gupta. **Cosmetic and Pharmaceutical Masks for Skin Improvement**. US Patent 2006/0198805 A1, 02 dez. 2005, 07 set 2006.

BLANES, L. Tratamento de feridas. Baptista-Silva JCC, editor. **Cirurgia vascular: guia ilustrado**. São Paulo: 2004. Disponível em: URL: <http://www.bapbaptista.com>. Acesso em: 02 jan. 2010.

BOLETIM CALCIUM CARBONATE. Houston: M-I SWACO. Disponível em: www.miswaco.com/Products_and_Services/Wellbore_Productivity/Completion_Fluid_Products/Completion_Fluid_ProductsDocuments/CALCIUM%20CARBONATE.pdf. Consultado em: 01 mar. 2010.

BRADLEY, W.F. The structural scheme of attapulgitite. **American Mineralogist**, vol. 25, n°6, pp. 405 - 410, 1940.

BRASIL. Lei n° 6.360, de 23 de setembro de 1976. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, D.F., 24 set 1976, p.12647. Disponível em: www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L6360.htm. Acesso em: 02 nov. 2009.

BRASIL. Decreto-Lei nº79.094, de 5 de janeiro de 1977. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, D.F. 5 jan. 1977. Disponível em: anvisa.gov.br/legis/decretos/79094_77.htm. Acesso em: 02 nov. 2009.

BRASIL. Resolução RDC nº79 de 28 de agosto de 2000. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, D.F., 31 ago. 2000. Acesso: 02 nov. 2009. Disponível em: e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18300&word=

CARNEIRO, F.A., BEZERRA, A.T.W., MESQUITA, I.R. Atapulgita de Guadalupe-PI. Um depósito que desperta interesse. Em: **Congresso Brasileiro de Geologia**, n. 33, resumos das comunicações, Rio de Janeiro: SBG, p. 225, 1984.

CARRETERO, I.M. Clay Minerals and their beneficial effects upon human health. A review. **Applied Clay Science**, vol.21, pp. 155-163, 2002.

SOARES, G.D.A. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE, Materiais Avançados para Aplicações em Saúde Médico-Odontológica, Relatório técnico, pp 37, Brasília, jun. 2009.

CEREZO, P., IBORRA, C. V, LOPEZ-GALINDO, A., FERRARI, F., CARAMELLA, C. Use of water uptake and capillary suction time measures for evaluation of the anti-diarrhoeic properties of fibrous clays. **Applied Clay Science**, vol. 20, pp. 81-86, 2001.

CHEN, H., ZHAO, Y., WANG, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 149, pp. 346–354, 2007.

CHOY, J., CHOI, S., OH, J., PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, vol. 36, pp. 122-132, 2007.

COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, vol.30, nº1, pp. 146-152, 2007.

DORNELLAS, C.B., RESENDE, D.K., ROCHA, H.V.A., GOMES, A.S., TAVARES, M.I.B., COUTINHO, S.S.S., CABRAL, L.M. Avaliação de Derivados Poliméricos Intercalados em Montmorilonita Organofílica na Preparação de Novos Materiais de Uso Farmacêutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.18, nº 3, pp. 222-229, 2008.

EISENBUD, D., HUNTER, H., KESSLER, L., ZULKOWSKI, K. Where do we stand in 2003? **Ostomy Wound Manage**. Vol. 49, nº 10, pp. 52-7, 2003.

EKICI, S., ISIKVER, Y., SARAYDIN, D. Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties. **Polymer Bulletin**, v.57, pp. 231 – 241, 2006.

FEDERAL REGISTER. Medical devices: General and Plastic Surgery Devices; Classification of the Nonresorbable Gauze/Sponge for External Use, the Hydrophilic Wound Dressing, the Occlusive Wound Dressing, and the Hydrogel Wound Dressing. **Food and Drug Administration – FDA**. Nbr. vol. 64, nº 192, 1999. Disponível em: regulations.vlex.com/vid/plastic-surgery-nonresorbable-external-23337869. Acesso em: 02 jan. 2010.

FERREIRA, E., LUCAS, R., ROSSI, L.A., ANDRADE, D. Curativo do paciente queimado: uma revisão de literatura. **Revista de Escola de Enfermagem da USP**, vol. 37, nº 1, pp. 44-51, 2003.

FRANCO, D., GONÇALVES, L.F. Feridas cutâneas: a escolha do curativo adequado. **Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões**. Vol. 35, nº 3, pp. 203-206, 2008.

FRANK-KAMENETSK, V.A. A Crystallochemical Classification of Simple and Interstratified Clay Minerals. **Clay Minerals Bulletin**, vol. 4, nº24, pp. 161-172, 1960.

FRAY, M.E., PILASZKIEWICZ, A., SWIESZKOWSKI, W., KURZYDLOWSKI, K.J. Morphology assessment of chemically modified cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel. **European Polymer Journal**. Vol. 43, n° 5, pp. 2035-2040, 2007.

FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., KLOPROGGE, J. T. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 27, pp. 1-13, 2001.

FROST, R.L., MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 294, n°1, pp. 47-52, 2006.

GALAN, E. Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. **Clay Minerals**, vol 31, pp 443 – 453, 1996.

GAYET, J., FORTIER, G. New Bioartificial Hydrogels: Characterization and Physical Properties. Em: OTTENBRITE, R.M., HUANG, S.J., PARK, K. (Org.). **Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications**. Washington, DC: American Chemical Society Symposium Series, vol. 627, 1996, pp. 17-24.

HASSAN, C.M., WARD, J.H., PEPPAS, N.A. Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes. **Polymer**, v. 41, pp. 6729 - 6739, 2000.

HASSAN, C.M., PEPPAS, N.A. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels produced by Conventional Crosslinking or by Freeze/Thawing Methods. Em: **Advances in Polymer Science**, Editora Springer Berlin / Heidelberg, v. 153, pp. 37-65, 2000. Disponível em: <www.springerlink.com/content/wa71kl9egmvavkr0> Acesso em: 16 out. 2009.

HASSAN, C.M., PEPPAS, N.A. Structure and Morphology of Freeze-Thawed PVA Hydrogels. **Macromolecules**, v. 33, pp. 2472 – 2479, 2000.^a

HOFFMAN, A.S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, vol. 43, pp. 3-12, 2002.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Silica.
Em: World Health Organization International Agency for Research on Cancer – IARC.
Summary of Data Reported and Evaluation. Vol. 68, 1997.

JONES, A., VAUGHAN, D. Hydrogel Dressings in the management of a variety of Wound Types: A review. **Journal of Orthopaedic Nursing**. Vol. 9, n° 1, pp. S1-S11. 2005.

KIM, J.O., PARK, J.K., KIM, J.H., JIN, S.G. YONG, C.S. LI, D.X., CHOI, J.Y., WOO, J.S., YOO, B.K., LYOO, W.S., KIM, J., CHOI, H. Development of polyvinyl alcohol–sodium alginate gel-matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone. **International Journal of Pharmaceutics**, Vol. 359, n° 1-2, pp. 79-86, 2008.

KOKABI, M., SIROUSAZAD, M., HASSAN, Z.M. PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. **European Polymer Journal**, v. 43, pp. 773-781, 2007.

KOPEČEK, J. Hydrogel Biomaterials: A smart future? **Biomaterials**, vol. 28, n° 34, pp. 5185 - 5192, 2007.

KOPEČEK, J., YANG, J. Hydrogels as smart biomaterials. **Polymer International**. Vol. 56, n° 9, pp. 1078 – 1098, 2007.

KREKELER, M. P. S., GUGGENHEIM, S. Defects in microstructure in Palygorskite-sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study. **Applied Clay Science**, vol. 39, pp. 98 – 105, 2008.

LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C., CEREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. **Applied Clay Science**, vol 36, pp. 51-63, 2007.

L'OREAL. Lien Bui-Bertrand e Nathalie Louvet-Plaisant. **Cosmetic Skin-Cleansing Mask Compositions Containing Graded Spheroidal Polyamide Particles**. US Patent 5,690,945, 24 mar 1995, 25 nov. 1997.

LUGAO, A.B., MALMONGE, S.M. Use of radiation in the production of hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Vol. 185, n° 1-4, pp. 37-42, 2001.

LUZ, A.B., ALMEIDA, S.L.M., RAMOS, L.T.S. Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe - PI. Em: **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, n° 42, ed. CETEM, Seção Beneficiamento, n° 27, 1988.

LUZ, A.B., ALMEIDA, S.L.M. Atapulgita e Sepiolita. Em: LUZ, A.B. e LINS, F.A.F. (eds) **Rochas e Minerais Industriais**, cap. 9. Rio de Janeiro, Brasil, CETEM-MCT, 2005.

MALLAPRAGADA, S.A., PEPPAS, N.A. Dissolution Mechanism of Semicrystalline Poly(vinyl alcohol) in Water. **Journal of Polymer Science**, Parte B: Polymer Physics, v.34, pp. 1339 – 1346, 1996.

MENDELOVICI, E. Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. **Clays and Clay Minerals**, vol. 21, pp. 115-119, 1973.

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, vol.17, pp. 207-221, 2000.

MURRAY, H.H., ZHOU, H. Palygorskite and Sepiolite (Hornites) Em: KOGEL, J.E., TRIVEDI,, N.C. BARKER, J.M., KRUKOWSKI, S.T. (eds) **Industrial Minerals and Rocks**, 7 ed, Parte 2: Commodities, EUA, ed: SME, 2006.

NDM ACQUISITION CORP. (Minneapolis, Minn). James V. Cartmell, Michael L. Wolf, Michael J. Allaire, R. Sturtevant. **Hydrogel Burn Dressing Product**. US n. PTO 5,115,801, 2 mai. 1990, 26 mai. 1992.

NDM ACQUISITION CORP. (Minneapolis, Minn). James V. Cartmell, Wayne R. Sturtevant. **Transparent Hydrogel Wound Dressing**. US n. PTO 5,106,629, 20 out. 1989, 21 abr. 1992a.

NDM ACQUISITION CORP. (Minneapolis, Minn). James V. Cartmell, Wayne R. Sturtevant, Michael L. Wolf, Michael J. Allaire. **High Absorbency Hydrogel Wound Dressing**. US n. PTO 5,204,110, 19 fev. 1992, 20 abr. 1993.

NETO, J.P., ALMEIDA, S.L.M., CARVALHO, R.M. Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica, vol. 64, Série **Tecnologia Mineral**, CETEM, 1993.

PARK, H., PARK, K. Hydrogel in Bioapplications. Em: OTTENBRITE, R.M., HUANG, S.J., PARK, K. (Org.). **Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications**. Washington, DC: American Chemical Society Symposium Series, vol. 627, pp. 2-10, 1996.

PALERMO, E. Queimaduras – Orientações e Cuidados. **Sociedade Brasileira de Cirurgia Dermatológica - SBCD**. São Paulo, 08 fev. 2004. Disponível em: www.sbcd.org.br/pagina.php?id=75. Acesso: 02 jan. 2010.

PENG, Z., CHEN, D. Study on the nonisothermal crystallization behavior of poly(vinyl alcohol)/attapulgite nanocomposites by DSC analysis. **Journal of polymer science**, Parte B. Polymer physics, v. 44, nº3, pp. 534-540, 2006.

PENG, Z., CHEN, D. Alignment effect of attapulgite on the mechanical properties of poly(vinyl alcohol) / attapulgite nanocomposite fibers. **Journal of polymer science**, Parte B. Polymer physics, v. 44, nº3, pp. 534-540, 2006.^a

RAY, S., GAULT, H.R., DODD, C.G. The separation of Clay Minerals from Carbonate Rocks. **The American Mineralogist**, vol. 42, pp.681-686, 1957.

RICCARDI, R., MANGIAPIA, G., LO CELSO, F., PADUANO, L., TRIOLO, R., AURIEMMA, F., DE ROSA, C., LAUPRÊTRE, F. Structural Organization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Obtained by Freezing and Thawing Techniques: a SANS Study. **Chemistry of Materials**, v. 17, nº 5, pp.1183-1189, 2005.

SANTOS, P. S. **TECNOLOGIA DE ARGILAS aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1975.

SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (palygorskita – atapulgita - sepiolita), **Cerâmica**, vol. 30, nº 179, pp. 319-335, 1984.

STRAWHECKER, K.E., MANIAS, E. AFM of Poly(vinyl alcohol) Crystals Next to an Inorganic Surface. **Macromolecules**, v. 34, pp. 8475 – 8482, 2001.

STOURDZÉ, Y.S. Argilas decorantes e sua ativação. **Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio**, Instituto Nacional de Tecnologia-INT, Rio de Janeiro, 1941.

SUÁREZ, M., GARCÍA-ROMERO, E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet **Applied Clay Science**, vol. 31, pp. 154-163, 2006.

SUÁREZ BARRIOS, M., FLORES GONZÁLEZ, L.V., VICENTE RODRÍGUEZ, M.A., MARTÍN POZAS, J.M. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of

physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, vol 10, pp. 247-258, 1995.

THE KENDALL COMPANY, Boston, Mass. Alan J. Quarfoot, Patrick H. Hyla, Donald Patience. **Hydrogel Wound Dressing**. US n. PTO 4,909,244, 26 nov. 1986, 20 mar. 1990.

VARSHNEY, L. Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA–hydrogel wound dressing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Vol. 255, n° 2, pp. 343-349, 2007.

VIÇOSA, A. L., GOMES, A. C. O., SOARES, B. G., PARANHOS, C. M. Effect of sepiolite on the physical properties and swelling behavior of rifampicin-loaded nanocomposite hydrogels. **eXPRESS Polymer Letters**, Vol.3, No.8, pp. 518–524, 2009.

VISERAS, C., LOPEZ-GALINDO, A. Pharmaceutical applications of some spanish clays sepiolite, palygorskite, bentonite: some preformulation studies, **Applied Clay Science**, vol. 14, pp. 69–82, 1999.

VISERAS, C., AGUZZI, C., CEREZO, P., LOPEZ-GALINDO, A. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. **Applied Clay Science**, vol. 36, pp.37 – 50, 2007.

XIANG, Y., PENG, Z., CHEN, D. A new polymer-clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 42, pp. 2125 – 2132, 2006.

XIAO, C., ZHOU, G. Synthesis and properties of degradable poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, pp. 297 – 301, 2003.

YU, Y., LIN, C., YEH, J., LIN, W. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol) – clay nanocomposite materials. **Polymer**, v. 44, pp. 3553 – 3560, 2003.

ZAGUE, V., SANTOS, D.A., BABY, A.R., VELASCO, M.V.R. Argilas: Natureza nas Máscaras Faciais. **Cosmetics & Toiletries (Brasil)**, vol. 19, pp.64-66, 2007.

ZHANG, F., GUO, Z., GAO, H., LI, Y., REN, L., SHI, L., WANG, L. Synthesis and Properties of Sepiolite/poly (acrylic acid-co-acrylamide) Nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 55, pp. 419 – 428, 2005.

XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2004, Florianópolis. Caracterização Tecnológica de Atapulgitas do Piauí. **Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, vol.1, pp. 49-56. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2004-023-00.pdf. Acesso em: 02 jan. 2010.

Confia Sempre

*Não percas a tua fé entre as sombras do mundo.
Ainda que os teus pés estejam sangrando, segue para a frente,
erguendo-a por luz celeste, acima de ti mesmo.*

Crê e batalha.

*Esforça-te no bem e espera com paciência.
Tudo passa e tudo se renova na Terra, mas o que vem do céu
permanecerá.*

*De todos os infelizes, os mais desditosos são os que perderam
a confiança em Deus e em si mesmos, porque o maior
infortúnio é sofrer a privação da fé e prosseguir vivendo.*

Eleva, pois, o teu olhar e caminha.

Luta e serve.

Aprende e adianta-te.

Brilha a alvorada além da noite.

*Hoje é possível que a tempestade te amarfanche o coração e te
atormente o ideal, aquilhoando-te com aflição ou ameaçando-te
com a morte...*

Não te esqueças, porém, de que amanhã será outro dia.

Autor: Meimei

Psicografia de Francisco Cândido Xavier