

Estudo comparativo entre diferentes argilas minerais Halloysita (Alimentador e Fino) usando FRX, FTIR e aplicação em sabonetes

Comparative study between different Halloysite mineral clay (Alimentador and Fino) using FRX, FTIR and soap application

RESUMO

A Halloysita é uma argila mineral do grupo da Caulinita que se dispõe naturalmente na forma de nanotubos. Duas diferentes frações (Alimentador e Fino) de Halloysita, que se diferenciam quanto ao processo de classificação, são caracterizadas e comparadas através das técnicas de Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), que mostram que as argilas possuem valores próximos para as quantidades de cada espécie presente e para os picos de vibração. Tendo em vista as diversas aplicações de argilas na crescente área de cosméticos, as Halloysitas também foram comparadas através de seus resultados na aplicação em sabonetes, onde as metodologias utilizadas avaliam nível de rachadura, espuma, dureza, cor, pH, comportamento térmico, absorção e perda de massa. Conclui-se que entre as argilas estudadas, a mais apropriada para aplicação em sabonetes é a Halloysita Fino por conta de uma maior dureza e outros fatores discutidos.

PALAVRAS-CHAVE: Argilominerais. Caracterização. Cosméticos. Nanotubos.

Eduardo Vinicius Tel
eduardovtel@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Cristiane Regina Budziak Parabocz
cristianerb@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Eloisa Regina Zanchet
eloisazanchet@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Juliana Giantini da Silva Carvalho
giantiniju@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

HALLOYSITE IS A MINERAL CLAY FROM THE KAOLINITE GROUP THAT COMES NATURALLY IN THE FORM OF NANOTUBES. TWO DIFFERENT HALLOYSITE TYPES (ALIMENTADOR AND FINO), WHICH DIFFER BY THE CLASSIFICATION PROCESS, ARE CHARACTERIZED AND COMPARED BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY AND INFRARED SPECTROSCOPY, WHICH SHOW THAT THE CLAYS HAVE SIMILAR QUANTITIES OF PRESENT SPECIES AND SIMILAR VIBRATION PEAKS. CONSIDERING THE VARIOUS CLAY APPLICATIONS IN THE COSMETOLOGY BUSINESS, HALLOYSITES WERE ALSO COMPARED THROUGH THEIR RESULTS IN SOAP APPLICATION, WHERE THE METODOLOGIES USED WERE CRACK LEVEL, FOAM, HARDNESS, COLOR, PH, THERMAL BEHAVIOR, MASS ABSORPTION AND WEIGHT LOSS. IT IS CONCLUDED THAT BETWEEN THE STUDIED CLAYS, THE MOST APPROPRIATE FOR SOAP APPLICATION IS HALLOYSITA FINO, BECAUSE OF ITS HIGHER HARDNESS AND OTHERS DISCUSSED FACTORS.

KEYWORDS: CHARACTERIZATION. CLAY MINERALS. COSMETICS. NANOTUBES.

INTRODUÇÃO

Página | 2

O presente resumo tem por objetivo caracterizar diferentes frações da argila mineral Halloysita e estudar seus comportamentos na produção de sabonetes. Essas frações Alimentador e Fino se diferenciam quanto ao processo de classificação, ambas foram submetidas a um campo magnético de 14 mil gauss (para a retirada dos materiais magnéticos presentes) e também a processos de classificação abaixo de 0,44 mm, se diferem porque apenas a fração fino foi ainda submetida a um classificador hidráulico gravitacional.

A Halloysita foi descoberta em 1826 como uma argila mineral dioctaédrica 1:1 (Al:Si), apresenta fórmula estrutural $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, sendo $n=2$ quando hidratada e $n=0$ quando desidratada. [1] [2]

As argilas se fazem cada vez mais importantes nas áreas da cosmetologia e medicina estética devida suas inúmeras propriedades positivas, apresenta diversos recursos como hidratar, reconstituir, desintoxicar, revitalizar, equilibrar e até mesmo curar a pele. [3]

MATERIAL E MÉTODOS

As argilas estudadas foram enviadas para fins acadêmicos por Job Tolentino Junior e seu orientador Luiz Carlos Bertolino, da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Com o objetivo de caracterizar as diferentes frações de argila halloysita (alimentador e fino) foram utilizadas as técnicas Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).

A formulação dos sabonetes foi composta por 20% de óleo de palma, 33,5% de óleo de girassol, 13% de óleo de coco, 23% de água deionizada, 9% de hidróxido de sódio, 1,5% de argila. Em um béquer denominado “fase oleosa” foram adicionados os óleos, que posteriormente foi aquecido até 40 °C, em outro béquer denominado “fase aquosa” foram adicionados o hidróxido de sódio e água, que por ser uma reação exotérmica e aquecer o béquer, foi esperado atingir a temperatura de 40 °C, em seguida as duas fases foram misturadas com o auxílio de um mixer, e então por fim adicionou-se a argila e misturou-se novamente. Os sabonetes secaram 30 dias em um refratário até a realização das análises.

Para a avaliação dos sabonetes, a primeira metodologia empregada foi a de formação de rachaduras, parte das barras de sabonete foi imersas em água destilada por 24h, e após, deixadas secar por 30h em temperatura ambiente. [4]

Uma solução de 50 mL com composição 98% água destilada e 2% argila foi transferida para uma proveta de 100 mL, que foi invertida 10 vezes em movimentos sincronizados para avaliar a espuma formada. [4]

Com o objetivo de determinar a taxa de absorção de massa, as amostras foram pesadas e imersas em água destilada por 24h, após esse período a água foi retirada e as amostras pesadas novamente. [4]

Para o cálculo da perda de massa, as amostras pesadas foram imersas em água destilada por 24h, posteriormente foi feita a retirada da massa gelatinosa e novamente realizada a pesagem. [4]

A dureza foi avaliada utilizando um texturômetro calibrado no modo medição de força em compressão, as amostras foram furadas em uma distância de 8 mm em uma velocidade de 1mm/s sob uma temperatura ambiente em cerca de 25°C.

A análise colorimétrica se deu utilizando um Colorímetro Meter CR-400 (Konica Minolta) para avaliar os parâmetros a* (coordenada vermelho/verde), b* (coordenada amarelo/azul) e L* (luminosidade). [5]

O pH foi medido utilizando um pHmetro digital portátil em uma solução 98% água destilada e 2% argila, em temperatura de 21,5 °C.

Com o objetivo de estudar o comportamento da amostra com o aumento da temperatura, foi aplicada a técnica de análise térmica (TGA), em atmosfera de ar sintético 50 mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 CARACTERIZAÇÃO HALLOYSITA

1.1 ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise por FRX identificou nas argilas as espécies químicas presentes na Tabela 1, sendo HA referente à Halloysita Alimentador e HF referente à Halloysita Fino.

Tabela 1 – Porcentagens aproximadas de espécies químicas presentes por FRX

Espécies Químicas	HA (%)	HF (%)
Na ₂ O	0,11	< 0,1
MgO	0,31	< 0,1
Al ₂ O ₃	37,9	41,9
SiO ₂	47,5	40,5
K ₂ O	2,9	0,76
Fe ₂ O ₃	2,92	1,30
TiO ₂	-	0,12
PPC	10	15

Fonte: Autoria própria (2019).

A técnica de FRX permite-nos concluir que ambas Halloysitas apresentam formulações parecidas, porém, Halloysita Alimentador apresentou valores maiores de dióxido de silício, óxido de ferro e óxido de potássio, enquanto a Halloysita Fino apresentou um teor maior de óxido de alumínio e um pequeno teor de dióxido de titânio.

1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros FTIR das Halloysitas se mostraram parecidos, onde os valores e atribuições para cada pico estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Atribuições dos picos de vibração FTIR.

Tipo de vibração	HA (cm ⁻¹)	HF (cm ⁻¹)
O–H vibração de estiramento	3696	3696
O–H interno entre as folhas tetraédricas e octaédricas	3620	3620
Si–O estiramento fora do plano, sílica amorfa	1114	1116
Si–O estiramento no plano	1032	1032
Al–Al–OH flexão	912	912
Si–O estiramento simétrico	788	790
Si–O–Al vibração	756	754
O–H translação	696	694
O–H na superfície interna	648	648
Si–O–Al deformação fora do plano	538	538
Si–O no plano de formação	470	468
Si–O flexão	430	430

Fonte: Leandro Zatta (2010). [6]

Utilizando a técnica de FTIR conclui-se que as amostras apresentaram valores idênticos ou muito semelhantes para as vibrações, sendo que pouco se diferem entre elas.

2 AVALIAÇÃO DE SABONETES HALLOYSITA

Para a análise do nível de rachadura através das barras de sabonete presentes na Figura 1, foi utilizado um modelo padrão que segue a referência de Diez e Carvalho. [7]

Figura 1 – Formação de rachaduras para os sabonetes.



Fonte: Autoria própria (2019).

É possível concluir que o sabonete contendo a argila Halloysita Alimentador apresentou uma rachadura de nível zero, enquanto o sabonete que contém a argila Halloysita Fino apresentou uma rachadura nível II.

Os resultados das outras metodologias aplicadas aos sabonetes estão presentes na Tabela 3.

Página | 5 Tabela 3 – Caracterização dos sabonetes.

Característica avaliada	Sabonete Hal. Alim.	Sabonete Hal. Fino
Espuma	9,5 cm	7,0 cm
Absorção de massa	- 33,46%	- 6,03%
Perda de massa	71,77%	49,11%
Dureza	3,61 N	4,61 N
Cor	Maior L*	Maior a* e b*
pH	9,7	9,8
Massa em aproximadamente 1000 °C	11%	14%

Fonte: Autoria própria (2019).

Pode se concluir que o sabonete Halloysita Alimentador produz mais espuma que o sabonete Halloysita Fino, levando em conta o teste da espuma, onde a Halloysita Alimentador obteve uma média de espuma inicial de 9,5 cm; enquanto a Halloysita Fino obteve uma média de espuma inicial de 7 cm.

Observa-se também que quando comparada com o sabonete da Halloysita Fino, o sabonete com Halloysita Alimentador apresentou a menor taxa de absorção de água e a maior perda de massa.

Quanto à dureza dos sabonetes, a diferença de comportamento entre as Halloysitas pode ser explicada pelo maior teor de óxido de potássio presente na Halloysita Alimentador, como mostrado por FRX, que influencia diretamente na dureza. O equipamento necessita uma força de 4,6088 N para adentrar 8 mm do sabonete de Halloysita Fino, enquanto precisa de apenas 3,6070 N para adentrar a amostra de sabonete Halloysita Alimentador.

Em relação à análise colorimétrica, os sabonetes de Halloysita comportam-se de modo semelhante, porém, o sabonete Halloysita Alimentador apresenta uma maior luminosidade; enquanto o sabonete Halloysita Fino se aproxima mais do espectro vermelho no parâmetro +a e também se aproxima um pouco mais da cor amarela no parâmetro +b.

Os sabonetes em solução apresentam valores de pH semelhante, sendo que esses só se diferenciam por 0,1.

Conclui-se com a análise térmica que a amostra de sabonete Halloysita Alimentador se degradou mais com o aumento da temperatura e também que as amostras apresentam faixas distintas de temperatura para o evento exotérmico desidroxilação.

CONCLUSÃO

Analisando o conjunto de resultados obtidos no estudo dos sabonetes, conclui-se que a argila mais adequada para possível aplicação em cosméticos é a Halloysita Fino, por apresentar uma maior dureza e uma menor perda de massa, visto que nos outros parâmetros os resultados não se diferem significativamente.

AGRADECIMENTOS

À Job Tolentino Junior e Luiz Carlos Bertolino por disponibilizar as argilas e resultados de Fluorescência de Raios X; UTFPR e Central de Análises do Campus Pato Branco.

REFERÊNCIAS

- [1] MACHADO, S. P.; DE FREITAS CASTRO, K. A. D.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. N. Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 283, p. 99-107, 2008.
- [2] DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer international**, v. 59, p. 574-582, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pi.2754>. Acesso em: 16 ago. 2019.
- [3] HEIDEMANN, M.S.; DE CARVALHO, D. K. **O uso da argila nos tratamentos estéticos faciais: uma revisão integrativa**. 2018. TCC (pós-graduação em Estética e Bem Estar) – UNISUL, Tubarão, 2018. Disponível em: <https://riuni.unisul.br/bitstream/handle/12345/5575/Artigo%20Morgana%2008%20de%20agosto.pdf?sequence=4&isAllowed=y>. Acesso em: 16 ago. 2019.
- [4] DOS SANTOS, D. C.; CECONI, R. G.; TESCAROLLO, I. L. Cold process and sensory properties of soaps formulated from green clay and vegetable oils. **Interbio**, v. 10, p. 61-70, 2016. Disponível em: https://www.unigran.br/interbio/paginas/ed_anteriores/vol10_num1/arquivos/artigo8.pdf. Acesso em: 16 ago. 2019.
- [5] DE BARROS, T. T.; SCRAMIN, J. A.; FILHO, R. B.; FORATO, L. A. Uso de texturômetro e colorimetria para análise de filmes a base de kafirina. *In*: VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, p. 95-99, 2013, São Carlos. **Anais...** São Carlos: 2013. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/963741/1/Proci13.00029.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2019.
- [6] ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. 2010. Dissertação de mestrado em engenharia – UFPR, Curitiba, 2010. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/171.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2019.
- [7] DIEZ, M. P.; CARVALHO, G. S. C. Aditivos para sabonetes em barra. Artigo técnico. Oxiten S/A Indústria e Comércio, 2017.