

## **Preparação de dispositivos argilo-poliméricos com metalo-inseticidas para controle do *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)**

Kato. M. F. H, Arruda. E. J.

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahum, Km 12, Cidade Universitária, Dourados, MS, CEP 79.804-970  
Aluna de Iniciação Científica PIBITI/CNPq; Orientador PIBITI/CNPq (e-mail: ejarruda@gmail.com).

### **Resumo**

O plano de trabalho objetiva o estudo e preparação de dispositivos de argila-poliméricos de liberação lenta com metalo-inseticida-Cu(II). O trabalho é parte complementar de projetos anteriores que resultaram na síntese e caracterização de metalo-inseticidas propostos para o controle de imaturos (ovos e larvas) do *A. aegypti*. Os dispositivos devem permitir o controle prolongado, baixo custo e baixo impacto ambiental. Os metalo-inseticidas possuem atividade biológica abrangente, como bactericida e toxicidade para o *A. aegypti* nos estágios de imaturos, podem ainda inviabilizar a eclosão dos ovos, retardar o ciclo reprodutivo do inseto, e serem transportadores moleculares de íons Cu(II) para a internalização celular e o desencadeamento de reação de estresse oxidativo por produção de radicais livres e espécies oxidantes de oxigênio (EROS). A ação dos ativos desorganizam a matriz peritrófica (MP), induzem intensos e/ou contínuos danos as células do sistema digestório das larvas de *A. aegypti*, que resultam na morte do inseto. As células e o metabolismo são utilizados para produção de espécies tóxicas letais; além dos complexos atuarem na cadeia alimentar e controle microbiológico, impondo condições desfavoráveis e até a redução de substâncias voláteis utilizadas para a atração de fêmeas aos criadouros.

**Palavras-chaves:** Matriz de liberação lenta; membrana de quitosana; metalo-inseticidas

### **1. INTRODUÇÃO**

A argila e artefatos de argila estão presentes no cotidiano humano desde os tempos antigos, da fabricação de “barros cozidos”, elementos estruturais como o tijolo e utensílios, vasos etc... e, extensamente utilizado como elemento estrutural natural, disponível e de baixo impacto ambiental.

A argila também possui utilização no reino animal. Pode-se observar a utilização da argila por alguns animais por seus hábitos, como por exemplo, os elefantes, que utilizam a argila para impedir o ressecamento da pele sobre o sol. Há também utilização da argila por



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

propriedades cosméticas, que agrega valor ao produto, e outras aplicações tecnológicas a partir das novas características e/ou propriedades de atividade superficial ou capacidade de agregação/aglutinação para produção de suportes/dispositivos de liberação controlada. Pode-se citar exemplos, como a utilização em matrizes fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel etc... [1~4].

Esta diversidade de aplicação e/ou variedades de funções e/ou atividades podem ser atribuídas às variedades de argilas existentes, diversidade de propriedades e composição que são características de cada uma das argilas disponíveis, particularmente, como taxa/razão de inchamento, adsorção, plasticidade entre outros. Atualmente, com o crescimento nas áreas de pesquisas tecnológicas e fabricação de biocombustíveis e de alimentos, a argila tem sido muito utilizada por ser um material versátil, de baixo custo de material e/ou produção barata e tecnologicamente simples. Neste contexto, os estudos e pesquisas podem ampliar o interesse de pesquisa do material no desenvolvimento para múltiplas finalidades e/ou desenvolvimento de novos materiais para utilização abrangente e uma multiplicidade de propósitos, Entretanto, todas estas finalidades para a produção de novos materiais e/ou novas aplicações devem ser continuados e ampliados para geração de tecnologias e produtos. A argila precisa ser caracterizada quanto a sua composição e propriedades para a adequada aplicação e/ou composta e até modificadas para aplicações específicas, incluindo modificações superficiais e/ou misturas.

*O principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionados à ciência das matérias, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nano compostos poliméricos. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas, Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações ion-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação de calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como a liofilização, ultra som e plasma [5].*

Algumas dificuldades no manuseio e a produção de produtos cerâmicos tradicionais, em grande ou pequena escala, necessitam que estes sejam produtos sejam idênticos ou homogêneos quanto a forma e composição/propriedades, ou seja, mesmas características técnicas e estéticas não variáveis. Outras dificuldades encontradas são em relação ao valor



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

agregado relativamente baixo em relação às cerâmicas tradicionais, valor de custo baixo na aquisição da matéria prima e venda dos produtos, que poderia inviabilizar a utilização de procedimentos na minimização das variações de forma e características das matérias primas, uma vez que estes procedimentos possuem valor alto e refletem o retorno do investimento [6].

Além disso, pode-se perceber que as argilas diferem quanto as propriedades e comportamento reológico, isto é, se ao longo do tempo a proporção entre esses materiais podem variar, portanto, as características da composição das massas, afetam as características do produto final, comprometendo a qualidade da produção e dos produtos [6]. As formas encontradas para driblar estas dificuldades foram a utilização de técnicas de caracterização do produto para que possa obter o manuseio sistemático das argilas[6].

A análise química permite determinar a composição da matéria-prima, fornecendo os percentuais de óxidos e também os valores de perda ao fogo [7]. De uma maneira simples, podemos interpretar a análise química de uma determinada amostra argilosa, de modo descrito abaixo com relação às suas propriedades [8]:

- óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ): presentes geralmente na forma de feldspatos, são fundentes e conferem resistência mecânica quando sintetizados entre  $950$  e  $1000^\circ\text{C}$ ;

- óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ): são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcáreas que requerem moagem e temperaturas de sinterização aproximadamente a  $1100^\circ\text{C}$ ;

- sílica ou óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ): indica a presença de silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre corresponde ao quartzo;

- alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): está em sua maior parte combinada, formando os argilominerais [9]

- óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): responsável pela coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas, reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem.

Também diminui a resistência mecânica, mas o pouco que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado [10]

- óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ): desvia a cor para um tom alaranjado;

- óxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ): pode indicar a presença de gesso;

- óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ): altera a cor para marrom;

- carbonatos: ajudam no branqueamento das peças, diminuem a expansão e aumentam a porosidade;

- perda ao fogo: é a diminuição da massa, até um valor constante, que indica uma perda de material devido ao aumento de temperatura. Basicamente indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultantes da decomposição dos carbonatos.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

A preparação da massa foi realizada em primeira instancia com a utilização de 3 tipos de amostras de argilas, denominadas como argila clara, media e escura, devido a sua tonalidade característica, da região de Rio Verde do Mato Grosso-MS. Primeiramente foi-se realizado testes com a argila “pura”, isto é, sem adição de polímeros às argilas entre si e depois a mistura com polímeros, para investigar as características individuais de cada amostra.

Inicialmente estas foram separadas uma quantidade padronizada das amostras, e em seguida hidratadas para a trabalhabilidade a 28% (argila Clara), 23% (argila Média) e 21% (argila Escura) aproximadamente, para que pudesse molda-los em corpos de prova hexagonais com diâmetros de 5 cm puras e em proporções definidas com metalo-inseticidas.

O processo de secagem é uma das etapas mais importante durante todo o processo, dependendo como este é realizado pode apresentar um produto extremamente quebradiço, rachaduras ou deformações. A secagem tem de ser de uma forma homogênea, já que a secagem da mesma ocorre da camada externa para camada interna. Havendo uma grande diferença de umidade entre estas camadas, podem causar rachaduras e torna-los quebradiços [11].

A secagem das amostras foi realizada em variadas temperaturas, desde 90°C até aproximadamente 500°C utilizando a estufa. Onde este consiste em uma câmara de isolamento térmico apropriado, sem circulação de ar e com sistema de aquecimento controlado. O ponto que indica que ocorreu a secagem, deve-se à apresentação de peso constante, indicando que não há mais umidade na amostra.

As amostras que foram secas em temperaturas menores como 90° aproximadamente, apresentaram maior resistência, durabilidade [13]. Enquanto que os que foram secos em condição de temperaturas maiores, como à 500°, tornaram-se amostras quebradiças, inviabilizando a sua utilização para este proposito. O método de secagem utilizado, foi pela utilização de uma estufa, onde as amostras são colocadas em vidro relógio e em seguida colocadas em uma estufa sobre um aquecimento constante para a realização da secagem.

Segundo a metodologia para a fabricação de algumas cerâmicas, tijolos etc... em escalas industriais, torna-se necessário o processo de prensagem a cerca de 6 toneladas. Nas quais não foram realizados devido à falta de equipamento como a prensa isostática. Onde a matéria prima com praticamente 0% de umidade e adicionada num molde de borracha ou outro material polimérico, e em seguida fechado hermeticamente e introduzido numa câmara contendo um fluido, onde passa a ser comprimido e em consequência exercendo uma grande pressão por igual ao molde. [12]

Porem para que não houvesse tamanha interferência, foi-se aplicada uma quantidade de pressão relativamente apropriada, em fabricação de tijolos ecológicos, esta pressão é limitada à ate 6 toneladas [13]. Podendo haver interferências quanto aos resultados finais como uma cerâmica quebradiça, e pode ocorrer de não aderir ao formato desejado.

Na utilização de blocos cerâmica em alvenarias (como tijolos), considerando a criação de um gráfico, e dada pela forma compressão x resistência dos blocos. Onde quanto maior a



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8º ENEPE UFGD • 5º EPEX UEMS

quantidade de compressão na hora da fabricação de cerâmicos para a alvenaria, maior a sua resistência. Porém estes valores de resistência não são linearmente proporcionais ao aumento da pressão. [14]

As amostras apresentaram rápida degradação em meio aquoso, perdendo a forma moldada quase instantaneamente. Devido a este fato, não pode se obter valores para o cálculo da taxa de absorção de água ou a porosidade real/aparente. Embora não tenha sido realizada teste para comprovar a veracidade da suposição, aparentemente a pressão faz se importante para que as camadas de argila possam se sobrepor um ao outro com menor espaço entre eles. Assim, há um pequeno impedimento para que a água não o degrade rapidamente, e também para “fixar” melhor conforme o formato desejado.

Um exemplo da influencia desta etapa e como no caso do grafite e do diamante. Embora ambas derivem de um mesmo elemento/matéria, o diamante sofreu maior pressão e temperatura, fazendo com que as suas camadas estejam uma sobre a outra com menor espaço, enquanto que no grafite, como há um espaço maior, isto faz com que o formato deste se desfaça rapidamente.

As amostras foram colocadas em cadinhos com massas padronizadas e, em seguida colocadas no equipamento para a secagem. O equipamento utilizado foi a Mufla que alcança até 1000 °C.

Os valores médios dos ensaios realizados são mostrados e discutidos a partir dos resultados/valores das Tabelas 1 e 2:

Amostra/ Argila	Argila Clara	Argila Média	Argila Escura
I	6.76%	3.34%	5.51%
II	6.98%	3.05%	5.77%
III	6.18%	3.07%	5.84%

**Tabela 1.** Taxa de perda ao fogo das amostras (%). Á 500°C.

(\*) secagem dos corpos de prova: I (90°C), II (100°C) e III (110°C).

[variância(%) =  $S_{(argila\ clara)}$ : 0.76 %;  $S_{(argila\ media)}$ : 0.82%;  $S_{(argila\ escura)}$ : 1.02%]

\*Não houve mudanças de valores significativos em relação aos testes realizados recentemente.

Para produtos cerâmicos quanto menor a absorção de água, maior será a durabilidade e resistência após a queima a alta temperatura. A ABNT considera o conteúdo de água absorvida para diferentes aplicações da argila, para telhas máximo de 20%; tijolos entre 8% à 22%. A Tabela 2 mostra os resultados da absorção de água dos corpos de prova após a secagem<sup>(\*)</sup>.



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Amostras/ Argilas	Argila Clara	Argila Média	Argila Escura
I	16.71%	20.21%	15.65%
II	13.88%	20.28%	15.36%
III	16.44%	18.09%	15.07%

**Tabela 2.** Ensaios de absorção de água (%).

(\*) secagem dos corpos de prova: I (90°C), II (100°C) e III (110°C).

A Tabela 2 mostra que a argila Média apresenta os maiores valores de absorção de água, sugerindo maior porosidade e interconectividade dos poros após queima<sup>4</sup>. A Tabela 1 da taxa de perda ao fogo, mostrou que a argila Média é uma argila de baixa plasticidade e com menor conteúdo de matéria orgânica, sugerindo uma estrutura menos compacta e, maior quantidade de poros. As argilas Clara e Escura apresentaram valores de absorção de água próximos, reforçado pela taxa de perda ao fogo. Todos os dados foram obtidos através de cálculos matemáticos. As equações 1, 2 e 3 são mostradas:

$$\text{Umidade (\%)} = (P_{\text{final}} + P_{\text{inicial}} / P_{\text{inicial}}) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$P_{\text{inicial}}$ : massa inicial da amostra (g);

$P_{\text{final}}$ : massa final da amostra (g).

$$\text{Absorção de Água, AA (\%)} = (P_{\text{final}} + P_{\text{inicial}} / P_{\text{inicial}}) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

A.A.: absorção de água (%);

$P_{\text{final}}$ : massa final da peça úmida (g);

$P_{\text{inicial}}$ : massa inicial da peça seca (g).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

Onde:

S: desvio padrão;

n: numero de elementos/amostras;

$X_i$ : valor obtido;

$\bar{x}$ : media dos valores obtidos.



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Os testes foram realizados com a mistura direta das argilas e o metalo-inseticida [Cu(II)-NTA]. Os corpos de provas foram obtidos, entretanto, mesmo após a secagem dos corpos de prova a diferentes temperaturas, a inserção em meio aquoso provocou a desagregação do corpo de prova. Neste aspecto as caracterizações ficaram inviáveis, por exemplo, UV-Vis. Para análise do metalo-inseticida e determinação da cinética de liberação devido a presença de interferentes. A determinação da porosidade também foi comprometida devido a desagregação devido à baixa plasticidade. Estes resultados mostraram a necessidade da utilização da temperatura e utilização de aglutinantes poliméricos (quitosana, alginatos, gelatina, gomas ou outros polímeros naturais e/ou misturas devido a hidrofiliabilidade e capacidade de aglutinação e estruturação da água na forma de gel). A manutenção da agregação da argila e liberação lenta/contenção do metalo-inseticida em misturas é importante para a aplicação pretendida e/ou obtenção das propriedades desejadas da matriz de liberação lenta. Os testes de adição de polímeros, uso de temperaturas mais altas e ensaios biológicos continuarão a serem realizados na nova etapa de trabalho do PIBITI 2014/2015 com matrizes poliméricas e misturas com as argilas para comparações de estabilidade e agregação/contenção de novos metalo-inseticidas.

### 3. CONCLUSÃO

As argilas possuem grande aplicação e podem ser utilizadas como matrizes puras ou compostas com polímeros para a liberação de ativos inseticidas. Há necessidade da continuidade dos estudos para a produção de dispositivos de argila e/ou polímeros com propriedades mecânicas, solubilidade e porosidades adequadas.

Os experimentos mostraram que as argilas de Mato Grosso do Sul podem ser utilizadas, mas sua baixa estabilidade por desagregação precisa de adequações de processo e/ou parâmetros para a manutenção da forma e estrutura dos corpos de prova de argila para a produção de dispositivos de liberação de inseticidas para a continuidade dos estudos e possível aplicação na redução de doenças infecciosas e parasitárias no Brasil por controle das formas imaturas de insetos vetores [15].

### AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento CNPq, pela bolsa concedida, e FUNDECT e Capes. E a Universidade Federal da Grande Dourados.

### 4. REFERÊNCIAS

- [1] A. P. Chagas, Argilas: as essências da terra, Editora Moderna, S. Paulo (1996).
- [2] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher, S. Paulo (1989) 66-68.
- [3] A. S. Filho, Diss. Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1998).

- [4] C. P. F. Santos, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, E. V. Sobrinho, *Cerâmica* 48, 308 (2002)178.
- [5] F. Bergaya, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* 19 (2001) 1.
- [6] Teixeira, R.; Melchiades, F.G.; Boschi, A.O. *Mundo Cerâmico*, Ano VI, Agosto/97, n. 38, p. 28 a 31.
- [7] Paolo, G.E.; Francesca C. *Tecnologia Ceramica. Volume 2: La lavorazione.* Editora Faenza. 2005.
- [8] MÁ S, E. *Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha*, Editora Pólo Produções; Ltda, São Paulo, 2002.
- [9] SANTOS, P. de S. *Tecnologias de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras.* São Paulo: Edgar Blucher, 1975. v.1. ; ZAGUE, V et al. *Argilas: natureza das máscaras faciais. Cosmetics&Toiletries*, v.19, jul-ago, 2007.
- [10] Gere, J. M. – *Mecânica dos Materiais.* James M. Gere, Tradução Luiz Fernando C. Paiva; revisão técnica Marco L. Bittencourt – Pioneira Thomson Learning (2003).
- [11] Giardullo, C. Giardullo, P. Santos, U.P. *O Nosso Caderno de Cerâmica – introdução à técnica para cerâmica artística.* 1ª Edição, 2005.
- [12] Associação Brasileira de cerâmica, informações técnicas, processos de fabricação.
- [13] Cartilha – Eco Produção: Tijolo – ecológico|modular
- [14] Rizzatti, E.I ; Roman, H. R.II; Mohamad, G.III; Nakanishi, E. Y.III. *Tipologia de blocos cerâmicos estruturais: influencia da geometria dos blocos no comportamento mecânico da alvenaria*, *Revista Matéria*, v.16, n.2, pp. 730 – 746, 2011.
- [15] Ministério da Saúde. *Guia de Bolso – Doenças Infecciosas e Parasitárias.* 3º edição, volume I, julho 2004.