



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE ARGILAS DE USO TERAPEUTICO

Sussa, F.¹, Silva P. S. C.², Mazzilli B. P.², Fávoro D. I. T.³

¹Graduando do Centro Educacional Nove de Julho, Rua Diamantina, 302, São Paulo.

²Centro de Metrologia das Radiações, Divisão de Radiometria Ambiental, IPEN, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, SP.
pscsilva@ipen.br

³Centro do Reator de Pesquisa, Lab. Análise por Ativação Neutrônica/LAN, IPEN/CNEN Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, SP, defavoro@ipen.br

Palavras-chave: Argilas, Aplicações Farmacêuticas, Ativação Neutrônica, Composição elementar.

INTRODUÇÃO

O uso de argilas minerais com finalidades terapêuticas tem longa antiguidade. Existem registros de que o *Homo Erectus* e o *H. Neanderthalensis* usavam uma suspensão de minerais ferruginosos para curar ferimentos, aliviar irritações, bem como, para limpeza de pele. Estas últimas aplicações ainda hoje são amplamente usadas como também a utilização de argilas com finalidade anti-inflamatória (Lotti e Ghersetish, 1999; Viseras e Lopes Galindo, 1999; Carretero, 2002). Durante o renascimento surgiu a primeira Pharmacopoeia (AA.VV., 1998b) que, entre outras drogas, classificou diferentes tipos de minerais e suas aplicações farmacológicas. Nesta época, também surgiam as primeiras Academias Científicas que documentaram os avanços da mineralogia e sua aplicação médico-farmacêutica. O desenvolvimento da cristalografia e mineralogia durante o século XX foi de grande importância quanto às aplicações cosméticas e farmacêuticas dos minerais. Atualmente, os principais minerais usados com finalidades anti-inflamatórias, farmacológicas e cosméticas são os argilominerais, que são empregados amplamente como princípio ativo ou como excipiente em formulações farmacêuticas, em spas e clínicas estéticas. Poucos dados existem em literatura sobre composição elementar de argilas utilizadas com esta finalidade no Brasil, no que se refere às concentrações de elementos potencialmente tóxicos tais como os metais pesados.

O objetivo deste trabalho é avaliar a composição elementar de metais e elementos traços em argilas comerciais usadas com finalidade estética e farmacêutica.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos para esta avaliação preliminar os tipos mais comuns de argilas encontradas em farmácias de manipulação, chamadas de argila verde (AgV) e argila branca (AgB). As amostras foram analisadas empregando-se a técnica de análise por ativação neutrônica (AAN).

A AAN é uma técnica bem estabelecida que tem sido amplamente utilizada na determinação, tanto de elementos maiores e menores, como de elementos traços em amostras geológicas. Suas principais vantagens são determinação simultânea de vários elementos com alta sensibilidade para níveis de concentração da ordem de ppm e ppb, sua especificidade e seletividade

(Chattopadhyay e Katz, 1978; Madaro e Moauro, 1987; Crespi *et al.*, 1993). As determinações por AAN efetuadas neste estudo, foram realizadas irradiando-se as amostras por um período de 16h sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN. As atividades induzidas foram calculadas pelo método comparativo e a contagem foi feita utilizando-se um detector de Ge hiperpuro *Intertechnique*, com resolução de 2,1keV para o pico de 1332keV do ⁶⁰Co. A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa *Interwinner*.

Para a irradiação, tomou-se aproximadamente 150mg de amostra, que foi acondicionada em sacos de polietileno e envoltas em papel alumínio. As contagens para determinação de As, Br, K, La, Nd, Na, Sb, Sm, Tb e U foram feitas uma semana após a irradiação e para as determinações de Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Lu, Rb, Sc, Ta, Th, Yb, Zn e Zr, uma semana após a primeira contagem. Como padrões, foram utilizados os materiais de referência Soil-7 (IAEA) e MAG-1 (NIST) que possuem valores certificados e/o de informação para todos os elementos analisados neste trabalho (Larizzatti *et al.*, 2001).

O teor de umidade foi determinado pela diferença de massa das amostras, obtida por pesagem, antes de após um período de 24h em estufa a 65°C. A perda ao fogo foi determinada pela diferença de massa das amostras, obtida antes de depois de um período de 2h em mufla a 800°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 mostra os resultados obtidos para a irradiação das argilas branca e verde. As amostras foram analisadas em duplicata e o resultado apresentado refere-se ao valor médio obtido e os erros associados referem-se à propagação de erros. Pode-se observar que as argilas analisadas diferem significativamente quanto ao conteúdo de As, Co, Cr, Cs, Fe, K, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn e Zr, cujas concentrações são mais elevadas nas argilas verdes, enquanto que a argila branca apresenta maiores concentrações de Ba, Br e Na.

A argila branca apresentou um pH de 8,05 e a argila branca um pH de 7,58 medidos para um razão de 1:2,5 em água deionizada. As duas amostras apresentaram o mesmo teor de perda ao fogo (17%) no entanto, o teor de umidade na argila branca foi de 0,8% e na argila verde de 7,0%.

10941



Uma propriedade fundamental para que um produto seja usado com fim farmacêutico é que seja quimicamente inócuo. Além disso, a presença de determinados elementos (As, Cd, Hg, Se, Sb, por exemplo), mesmo em pequenas quantidades, oferece um risco potencial devido a sua toxicidade (Reimann and de Caritat, 1998). Mascolo *et al.* (2004) encontraram quantidades significativas de As e Se em urina de ratos após ingestão de argila. Dados toxicológicos sobre os demais elementos são escassos na literatura para argilas comerciais de uso farmacêutico.

Para comparação, na tabela 1 também são apresentados os valores médios para crosta (VMC), de acordo com Turekian e Wedephol (1961). Pode-se observar que a argila verde apresenta teores mais elevados do que a média da crosta para os elementos Ce,

Cs, Rb, Ta, Th, U, Zn e Zr, enquanto que na argila branca observam-se valores mais elevados de Ce, Nd e Ba. Desta forma, a argila branca é mais enriquecida em metais alcalinos e Ba e argila verde apresenta maiores teores de metais de transição. A maior quantidade de água presente na argila verde pode estar relacionada ao fato desta formar complexos mais estáveis com os metais de transição que apresentam número de coordenação maior que os apresentados pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Também para efeito de comparação, na tabela 1 são apresentados valores obtidos por Viseras e Lopes-Godinho (1999) para argilas comerciais encontradas em farmácias de manipulação na Espanha. Neste caso, as argilas nacionais apresentaram maiores concentrações de elementos terras raras, Th, U, Zn, Zr, Co, Rb, Cs e Ba.

Tabela 1: Concentrações obtidas na análise da argila verde (AgV) e argila branca (AgB), em mg g⁻¹, exceto onde indicado %. VMC representa o valor médio da crosta, PHC e PHR correspondem a argilas comercializadas em farmácias de manipulação da Espanha.

	AgV	AgB	VMC	PHC	PHR
As	8,0 ±0,5	1,9 ±0,2	13		
Ba	380 ±22	2208 ±105	580	143	125
Br	0,6 ±0,1	2,3 ±0,1	4		
Ce	109 ±6	133 ±7	59	41,8	43,1
Co	18,4 ±0,6	0,85 ±0,03	19	4,5	6,8
Cr	67 ±5	27 ±2	90	122,6	153,2
Cs	12,0 ±0,7	6,3 ±0,3	5	3,0	3,2
Eu	1,65 ±0,09	1,47 ±0,08	1	0,9	0,8
Fe(%)	5,7 ±0,1	0,229 ±0,005			
Hf	2,3 ±0,1	2,6 ±0,1	2,8	1,9	1,0
K(%)	3,1 ±0,3	0,9 ±0,3			
La	50 ±1	66 ±2	92	22,9	23,5
Lu	0,45 ±0,02	0,30 ±0,01	0,7	0,3	0,3
Na	795 ±13	2870 ±130			
Nd	38 ±9	44 ±10	24	21,2	21,6
Rb	224 ±9	100 ±4	140	47,0	41,9
Sb	1,11 ±0,08	0,38 ±0,04	1,5		
Sc	16,7 ±0,4	3,20 ±0,07	13	9,3	10,1
Sm	8,4 ±0,2	7,4 ±0,4	6,4	3,9	4,1
Ta	1,4 ±0,2	3,6 ±0,5	0,2	0,6	0,6
Tb	1,0 ±0,2	0,4 ±0,1	1	0,5	0,6
Th	18 ±1	9,4 ±0,5	12	6,8	6,5
U	5,6 ±0,4	2,6 ±0,3	3,7	2,0	2,4
Yb	3,0 ±0,2	2,7 ±0,1	2,6	1,7	2,0
Zn	121 ±5	21 ±1	95	90,5	96,2
Zr	192 ±28	109 ±14	160	66	55

CONCLUSÕES

Foram analisados dois tipos de argilas comerciais por análise por ativação neutrônica, chamadas argilas verde e branca, podendo-se concluir que elas diferem significativamente quanto ao de As, Co, Cr, Cs, Fe, K, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn e Zr, cujas concentrações são mais

elevadas nas argilas verdes, enquanto que a argila branca apresenta maiores concentrações de Ba, Br e Na. Enquanto a argila branca é mais enriquecida em metais alcalinos e Ba e argila verde apresenta maiores teores de metais de transição. Trabalhos futuros serão realizados incluindo-se outros tipos de argilas bem como um estudo



da disponibilidade para trocas químicas dos elementos de interesse devido ao fato das argilas minerais serem usadas com finalidades terapêuticas, farmacológicas e estéticas, administradas oral ou topicamente, ou ainda, como excipiente em medicamentos. É importante ressaltar que não existem limites críticos estabelecidos para ingestão oral ou cutânea para muitos elementos presentes em sua constituição, desta forma, torna-se importante o estudo detalhado da composição de argila vendidas em farmácias de manipulação com as finalidades acima citadas.

REFERÊNCIAS

- Carricero, M. I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21: 155-163.
- Chattopadhyay, A. & Katz, S. 1978. Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis. *J. of Radioanal. Chem.* 46: 321 - 332.
- Crespi, V. C.; Genova, N.; Tositti, L.; Tubertini, O.; Oddone, ..; Meloni, S. and Berzero, A. 1993. Trace element distribution in antarctic sediments by neutron activation analysis. *J. of Radioanal. Chem. Articles* 168: 107 - 114.
-; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P.;; E.L. 2001. Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata. Córdoba, Argentina. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(1), 263-268.
- Lotti, T., Ghersetich, I. 1999. Peolidi: Trattamento dermatocosmetologico termale emergente. Abstracts Simposio "Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici". Montecatini Terme. Gruppo Ital. AIPEA.
- Mascolo, N., Summa, V., Tadeo, F. 2004. In vivo experimental data on the mobility of hazardous chemical elements from clays. *Applied Clay Science* 25: 23 - 28
- Madaro, M. and Moauro, A. 1987. Comparison of major and trace components of chinese and Canadian soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*. 114: 337 - 343.
- Reimann, C., de Caritat, P., 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag, Berlin, p. 398.
- Turekian, K.K., Wedephol, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 175-192.
- Viseras, C., López-Galindo, A. 1999. Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Appl. Clay Sci.* 14, 69- 82.
- AA.VV. 1998b. *British Pharmacopocia*. Vol. I y II. Ed. Stationery Office, Health Ministers, London, 2166 pp.