

Vladmir Alvim Vieira Magalhães

“Bentonita sódica com propriedade antibacteriana para inibição de biocorrosão em poços tubulares profundos”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profº Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques
Co-orientador: Profº Dr. Antonio Carlos Massabni

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

M188b Magalhães, Vladimir Alvim Vieira
Bentonita sódica com propriedade antibacteriana para
inibição de biocorrosão em poços tubulares profundos /
Vladimir Alvim Vieira Magalhães. – Araraquara : [s.n.], 2016
64 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques

Coorientador: Antonio Carlos Massabni

1. Poços artesianos. 2. Bentonita. 3. Ferro-Corrosão.
4. Antibacterianos. 5. Prata. I. Título.

VLADMIR ALVIM VIEIRA MAGALHÃES

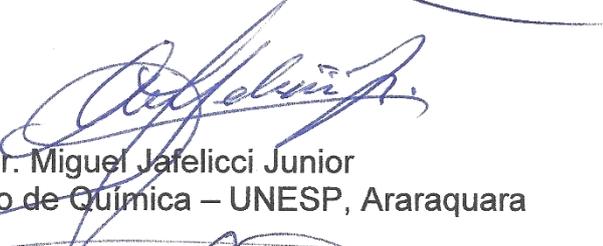
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 15 de julho de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Wilton Rogério Lustrí
Centro Universitário de Araraquara – UNIARA, Araraquara

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome Vladimir Alvim Vieira Magalhães
Filiação Afonso Carlos Vieira Magalhães e Sandra Mara Alvim
Nascimento 16/11/1978
Endereço Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
Profissional Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-
Química
Rua Professor Francisco Degni, nº. 55
Quitandinha - Araraquara
14800-900, SP - Brasil
Telefone: (16) 3301-6600
E-mail: vladmiralvim@prof.educacao.sp.gov.br

Formação acadêmica/titulação

2013 – Atual

Mestre em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Bentonita sódica com propriedade antibacteriana para inibição de biocorrosão em poços tubulares profundos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni

2001 – 2003

Master Business of Administration: Gestão de Marketing.

Centro Universitário Central Paulista, UNICEP, São Paulo, Brasil.

Título: Concentração de mercado e concorrência no varejo: uma análise de supermercados.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Miranda Mendonça

1997 – 2001

Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Produção bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo).

1. MAGALHÃES, V.A.V., MASSABNI, A.C., BEVILAQUA, D., JAFELICCI JUNIOR, M., MARQUES, R.F.C.

Estudo da capacidade antibacteriana de argilomineral funcionalizado com 3-mercaptopropil-trimetoxisilano e Ag contra ferrobactéria In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia, GO. Livro de resumos da 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2016.

2. MAGALHÃES, V.A.V., BEVILAQUA, D., JAFELICCI JUNIOR, M., MARQUES, R.F.C.

Argilomineral modificado para inibição de bactéria oxidante de ferro In: 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia, SP. Livro de resumos da 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2015.

3. MAGALHÃES, V.A.V., JAFELICCI JUNIOR, M., MARQUES, R.F.C.

Development of clays with antibacterial properties for application in drilling deep wells In: Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, Sitges, España, ES. Abstracts Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. , 2015.

Participação em Eventos Científicos

1. MAGALHÃES, V.A.V., MASSABNI, A.C., JAFELICCI JUNIOR, M., MARQUES, R.F.C.

Development of clays with antibacterial properties for application in drilling deep wells In: 1º Workshop Internacional Australia-Unesp, sob tema: Building a task force on Materials for life, 2015, Araraquara, SP.

Dedico este trabalho a minha amada esposa, pelo companheirismo, pelo bate-papo de qualidade, pelo amor e pelo sorriso a cada amanhecer.

Aos meus filhos Caio, Sofia e um anjo, ainda por vir, ainda sem nome.

Agradecimentos

A Deus, causa primária de tudo no universo;

A meu pai Afonso, por mostrar-me que tudo vale a pena quando a alma tem um ideal;

A minha mãe Sandra, por ensinar-me a importância do trabalho e da educação na formação do homem. Por todo carinho e amor aplicado em minha vida e, acima de tudo, pela oportunidade emocionante de ver em seus olhos o amor de avó;

A minha irmã Marília, por falar o que sente, por alegrar minha vida, por ser minha lila;

Ao meu irmão Ramon (*in memoriam*), por mostrar-me o peso da gentileza na arte da proteção aos animais, por dar significado ao universo que o cercava, por olhar por mim e minha família, onde quer que esteja;

Ao meu amigo, irmão, sócio e homem de referência, Elber, por todo o companheirismo desta vida;

Ao meu sogro e mentor Romeu, incentivador de meus sonhos;

À minha sogra, Diná, por todo cuidado que sempre teve por mim, minha esposa e meus filhos;

Às minhas cunhadas, Cristina e Flávia, como irmãs para mim e iguais pelo modo divertido de ser;

Aos meus amigos Ricardo e Daniel, concunhados que todos sonham em ter;

Ao Profº Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques por motivar, orientar e confiar neste trabalho, por seu carinho especial aos orientados e pela visão acadêmica de alto nível;

Ao Profº Dr. Antonio Carlos Massbni pela co-orientação deste trabalho;

Ao Profº Dr. Miguel Jafelicci Junior pelo apoio neste trabalho, impossível de se realizar sem a estrutura intelectual e física do grupo, por ele criado. Além disso, pelas palavras amigas e por compartilhar tanto saber;

Ao Prof. Dr. Wilton Rogério Lustri, por ter aceito nosso convite para compor a banca examinadora deste trabalho;

Aos meus tios Paulo e Regina, por cuidarem de mim, desde sempre;

Aos meus primos Bárbara e Rafael, meus primeiros irmãos;

Ao meu afilhado David, um filho para mim;

Aos meus sobrinhos Pedro, Laura, Rodrigo, Gustavo e Felipe;

Ao amigo Augusto, por toda ajuda no campo profissional e amizade inestimável;

A Rosa, anjo da guarda dos meus filhos;

Aos amigos e membros do Grupo de Materiais Magnéticos e Coloides do IQ Unesp/CAR, especialmente ao Rodolfo, Caio, Juliana, Carol T., Carol, João S., João B., Bruno, Jaime, Taciane e Douglas;

Aos amigos eternos Romero, Alexandre, Leo Martins, Leo Ribeiro, Manuel, Mauro, Pablo e Roosevelt;

Aos amigos do banco, localizado à frente do departamento de Inorgânica do IQ Unesp/CAR, especialmente ao Alan e Victor;

A toda família buscapé, em especial ao André, Carol, Bruno, Elô, Lucas, Tonho, Pery, Renata, Marcos, Rodrigo, Polegar, Liloca, Catarina, Paula y, por supuesto, mi mujer "Pri";

Ao Sensei Wilson Frushio, meu professor, amigo e mentor marcial;

Ao Nikolas do STI IQ Unesp/CAR, meu primeiro chefe, grande conselheiro e amigo;

À Empresa Shumacher Insumos, em especial ao Sr. Antonio Steindorf Saraiva Junior, por ter nos enviado a amostra de bentonita sódica natural para este trabalho;

Às funcionárias da Biblioteca IQ Unesp/CAR, em especial a Maria Isabel, pelo apoio e auxílio na revisão de referências;

Às funcionárias da seção de pós-graduação, em especial a Wennia, pelo apoio e auxílio em todos os processos;

Aos técnicos e servidores do IQ Unesp/CAR que colaboraram com o desenvolvimento do presente trabalho.

"A society's competitive advantage will come not from how well its schools teach the multiplication and periodic table, but from how well they stimulate imagination and creativity."

(Albert Einstein to Vivienne Anderson, May 12, 1953, AEA 60-716).

Einstein's letters and writings through 1920 have been published in The Collected Papers of Albert Einstein series, and they are identified by the dates used in those volumes. Unpublished material that is in the Albert Einstein Archives (AEA) is identified using the folder (reel)-document numbering format of the archives.

Vivienne Anderson to Einstein, v. 27, p. 60-714; Einstein to Vivienne Anderson, Apr. 1953.

"I'm enough of an artist to draw freely on my imagination. Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited; imagination encircles the world."

Albert Einstein.

Interview by G.S. Viereck, Oct. 1929. Reprinted in "Glimpses of the Great" (1930).

RESUMO

O presente trabalho consiste na funcionalização do fluido de perfuração conhecido como bentonita (BN) com grupos funcionais sulfidril (SH) provenientes do reagente 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS) e nanopartículas de prata (NPs/Ag), visando a inibição da biocorrosão por oxidação de bactérias. Para tanto, a argila do tipo bentonita, constituída principalmente do argilomineral montmorilonita, foi modificada através de rota de inserção de organossilano e nanopartículas de prata (NPs/Ag) em sua estrutura, sendo um processo favorecido pelo efeito redutor do grupo tiol, proveniente do silano. As amostras funcionalizadas em concentrações distintas de Ag foram testadas contra a ação da ferrobactéria do tipo *Thiobacillus ferrooxidans*. Para testar o efeito antibacteriano do material híbrido, utilizou-se metodologia em meio de cultura T&K, onde foi possível medir a capacidade de inibição da oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} por unidade de tempo. O processo de modificação proposto permitiu a manutenção da estrutura original da bentonita, bem como a criação de nanopartículas de prata, cujo efeito antibacteriano inibiu a biocorrosão de Fe^{2+} obtendo, desta forma, fluido de perfuração funcionalizado com grande potencial de aplicação em obras de perfuração de poços tubulares profundos.

Palavras-chave: Perfuração. Argila. Bentonita. Biocorrosão. Ferrobactéria. Funcionalização. Nanopartículas, Prata.

ABSTRACT

This work proposes the functionalization of the drilling fluid known as bentonite (BN) with sulfhydryl functional groups (SH) from the reagent 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane (MPTS) and silver nanoparticles (Ag/NPs), to inhibit corrosion by bacteria that oxidize metal. Therefore, the type clay bentonite, consisting mainly of montmorillonite clay mineral, was modified through organosilane insertion route and silver nanoparticles in its structure, because this is a process favored by the reducing effect of the thiol group from the silane. Samples functionalized in different concentrations of Ag were tested against the action of ferrobacteria type *Thiobacillus ferrooxidans*. To test the antibacterial effect of the hybrid material, was used T&K methodology, where it was possible to measure the capacity to inhibit the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} per unit time. The planned modification process, permitted the maintenance the original structure of the bentonite, as well as the creation of silver nanoparticles, that due to the antibacterial effect, has inhibited biocorrosion of Fe^{2+} , obtained in this way, a drilling fluid functionalized with great potential for application in drilling works of deep wells.

Key words: Drilling. Clay. Bentonite. Biocorrosion. Ironbacteria. Functionalization. Silver. Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1-IMAGEM REPRESENTATIVA DA LIGAÇÃO ENTRE A BENTONITA, ORGANOSSILANO E PRATA (BN-MPTS-AG). | 21 |
| FIGURA 2-ESTRUTURA INTELAMELAR DA BENTONITA. ADAPTADO DE: MATERIALS WORLD MODULES. UNIVERSITY OF TEXAS AT EL PASO. DESIGNED AND IMPLEMENTED BY THE COLLEGE OF SCIENCE. | 23 |
| FIGURA 3-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE GRUPOS SILANOS E A CONDENSAÇÃO ENTRE ELES E COM GRUPOS -OH DA ARGILA. | 25 |
| FIGURA 4-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA MECANISMO DE IMOBILIZAÇÃO DE MOLÉCULAS DE MPTS NA SUPERFÍCIE DA ARGILA. (A) REAÇÃO EM MEIO ANIDRO: CONDENSAÇÃO DIRETA; (B) REAÇÃO EM MEIO AQUOSO: PRÉ-HIDRÓLISE, LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO E CONDENSAÇÃO A 60 °C..... | 27 |
| FIGURA 5-TIPOS DE NANOPARTÍCULAS QUE PODEM SER EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO-NANOPARTÍCULAS: (A) NANOTUBOS; (B) LAMELAS, (C) PARTÍCULAS COM FORMA ESFÉRICA..... | 28 |
| FIGURA 6-PROCESSO DE INATIVAÇÃO DE ENZIMA PELA AÇÃO DA PRATA. | 30 |
| FIGURA 7-EQUIPAMENTO PARA PERFURAÇÃO DE POÇO. FOTO: FABRÍCIO BUENO. BANCO DE IMAGENS DA ANA..... | 31 |
| FIGURA 8- IMAGEM TOPOGRÁFICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DE THIOBACILLUS FERROOXIDANS NA SUPERFÍCIE DA CALCOPIRITA (A) E POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM CALCOPIRITA (B). | 33 |
| FIGURA 9- ESQUEMA REPRESENTATIVO DO FENÔMENO DE BIOCORROSÃO PROVOCADO PELA BACTÉRIA. ADAPTADO DE R. NÄVEKE, INSTITUT FÜR MIKROBIOLOGIE, TECHNISCHE UNIVERSITÄT.BRAUNSCHWEIG, FED. REP. GERMANY. | 33 |
| FIGURA 10-ESTRUTURA QUÍMICA DO PRINCIPAL REAGENTE EMPREGADO NA FUNCIONALIZAÇÃO DA BENTONITA. | 35 |
| FIGURA 11-AMOSTRA MATRIZ DE THIOBACILLUS FERROOXIDANS FORNECIDA PELO LABORATÓRIO DE BIOHIDROMETALURGIA DO IQ-UNESP/CAR..... | 37 |
| FIGURA 12-SOLUÇÕES A E B MISTURADAS NA PROPORÇÃO DE 4:1. | 39 |
| FIGURA 13-SOLUÇÃO COM THIOBACILLUS FERROOXIDANS. | 39 |
| FIGURA 14-IMAGEM DOS BALÕES VOLUMÉTRICOS DA CURVA PADRÃO, CONTENDO DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE Fe ²⁺ | 42 |
| FIGURA 15-CURVA PADRÃO OBTIDA..... | 42 |
| FIGURA 16-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA BENTONITA PURA (BN) E DAS AMOSTRAS MODIFICADAS (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 E BN-SH-Ag1) | 45 |
| FIGURA 17-CURVAS DE TG (A) E DTG (B) DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN), BN FUNCIONALIZADA SEM PRATA (BN-SH) E FUNCIONALIZADAS COM PRATA (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 E BN-SH-Ag1). | 46 |
| FIGURA 18-CURVAS DE DTG DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN), BN FUNCIONALIZADA SEM PRATA (BN-SH) E FUNCIONALIZADAS COM PRATA (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 E BN-SH-Ag1) NAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE (A) 30 °C A 200 °C; (B) DE 200 °C A 700 °C E (C) DE 700 °C A 800 °C. | 47 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 19-CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN) E AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM MPTS E AG (BN-SH-AG0,01, BN-SH-AG0,1 E BN-SH-AG1). | 49 |
| FIGURA 20-CURVA DE REFLEXÃO DIFUSA NO INFRAVERMELHO (DRIFT) DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN) E AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM MPTS E AG (BN-SH-AG0,01, BN-SH-AG0,1 E BN-SH-AG1) | 50 |
| FIGURA 21-ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN) E AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM MPTS E AG (BN-SH-AG0,01, BN-SH-AG0,1 E BN-SH-AG1) DISPERSAS EM SOLUÇÃO AQUOSA, COMPARADAS COM SOLUÇÃO DE $AgNO_3$ | 52 |
| FIGURA 22-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG) DA AMOSTRA (A) BN-SH-AG0,01 30.000X; (B) AMOSTRA BN-SH-AG0,1 30.000X E (C) AMOSTRA BN-SH-AG1 30.000 x..... | 53 |
| FIGURA 23-ESPECTRO DE EDS DAS PARTÍCULAS PRESENTES NA AMOSTRA BN-SHAG1. .. | 54 |
| FIGURA 24-IMAGENS DE HRTEM DE NPs DE PRATA PRESENTES NA AMOSTRA BN-SH-AG1 (A) IMAGEM ORIENTADA NO EIXO DE ZONA [101] COM A SUA FFT; (B,C) DEFEITOS PRESENTES NAS NPs; (D) NPs COM PRATA AMORFA E CRISTALINA. | 55 |
| FIGURA 25-REÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO LARANJA-AVERMELHADO Fe^{2+} -1,10-FENANTROLINA. | 56 |
| FIGURA 26-MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} OXIDADO POR UNIDADE DE TEMPO (H)..... | 57 |
| FIGURA 27-COMPARATIVO ENTRE AMOSTRA BN, TOTALMENTE OXIDADA (A) E AMOSTRA MODIFICADA BN-SH-AG1, QUE INIBIU A OXIDAÇÃO DE ÍONS Fe^{2+} (B). | 57 |
| FIGURA 28-AMOSTRAS BN-SH-AG0,1 (C) E BN-SH-AG0,01 (D), OXIDADAS E COM MENOR EFEITO INIBIDOR. | 58 |
| FIGURA 29-ESQUEMA DE REAÇÕES QUÍMICAS PARA FUNCIONALIZAÇÃO DA BENTONITA COM MPTS E Ag..... | 58 |
| FIGURA 30-ESQUEMA DA FUNCIONALIZAÇÃO DA BENTONITA COM MPTS E AG (A) AMOSTRA BN-SH-AG0,01; (B) AMOSTRA BN-SHAG0,1; (C) AMOSTRA BN-SH-AG1..... | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1-REAGENTES UTILIZADOS..... | 35 |
| TABELA 2-IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS ORGANIZADAS POR SIGLAS | 37 |
| TABELA 3-DESCRIÇÃO DE REAGENTES PRESENTES NA SOLUÇÃO A | 38 |
| TABELA 4-DESCRIÇÃO DE REAGENTES PRESENTES NA SOLUÇÃO B | 38 |
| TABELA 5-SOLUÇÕES PADRÃO DE CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE Fe^{2+} | 41 |
| TABELA 6-COMPARAÇÃO DE ESPAÇAMENTO BASAL ENTRE AS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (ABM) E BENTONITAS FUNCIONALIZADAS (BN-SH-AG001; BN-SH-AG01 E BN- SH-AG1), NAS DISTÂNCIAS D_{001} EM 2θ | 46 |
| TABELA 7-VALORES DE PERDA DE MASSA POR TERMOGRAVIMETRIA DAS AMOSTRAS DE BENTONITA PURA (BN) E MODIFICADAS BN-SH-AG001; BN-SH-AG01 E BN-SH-AG1. | 48 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-------|--|
| ABM | Bentonita pura |
| ANA | Agência Nacional de Águas |
| Atm | Atmosfera |
| BN | Bentonita |
| °C | Graus Celsius |
| FEG | Canhão de emissão de campo (<i>field emission gun</i>) |
| FFT | Transformada rápida de Fourier (<i>Fast Fourier transform</i>) |
| HRTEM | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução |
| IR | Infravermelho |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MPTS | 3-mercaptopropil-trimetoxissilano |
| MMT | Montmorilonita |
| SH | Grupo Sulfidril |
| T | Temperatura |
| T&K | Meio de cultura Tuovinen & Kelly |
| UV | Ultravioleta |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1. MOTIVAÇÃO | 19 |
| 1.2. OBJETIVOS | 21 |
| 1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 1.3.1. <i>Bentonita</i> | 22 |
| 1.3.2. <i>Modificação Química da Bentonita</i> | 23 |
| 1.3.3. <i>Funcionalização da Bentonita com Organossilanos</i> | 24 |
| 1.3.4. <i>Nanocompósitos Argila-Ag</i> | 28 |
| 1.3.5. <i>Poços Tubulares Profundos</i> | 30 |
| 1.3.6. <i>Ferrobactérias em Poços Tubulares</i> | 31 |
| 1.3.7. <i>Oxidação por processos de Biorrosão</i> | 32 |
| 2. MATERIAL E MÉTODO | 35 |
| 2.1. REAGENTES UTILIZADOS | 35 |
| 2.2. SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA BENTONITA | 36 |
| 2.3. TESTE DA CAPACIDADE DE INIBIÇÃO DA AÇÃO DE FERROBACTÉRIAS | 37 |
| 2.3.1. <i>Meio de Cultura T&K</i> | 38 |
| 2.3.2. <i>Ensaio de cinética de crescimento em Fe²⁺</i> | 40 |
| 2.3.3. <i>Determinação de Fe²⁺ pelo Método da 1,10-Fenantrolina</i> | 40 |
| 2.4. CARACTERIZAÇÃO | 43 |
| 2.4.1. <i>Difração de Raios X</i> | 43 |
| 2.4.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i> | 43 |
| 2.4.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> | 43 |
| 2.4.4. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> | 43 |
| 2.4.5. <i>Análise Térmica</i> | 44 |
| 2.4.6. <i>Espectroscopia UV-Visível</i> | 44 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 3.1. FUNCIONALIZAÇÃO DA BENTONITA COM MPTS E AG | 45 |
| 3.2. TESTE DA CAPACIDADE DE INIBIÇÃO DO PROCESSO DE BIORROSÃO | 56 |
| 4. CONCLUSÃO | 60 |
| 5. PERSPECTIVAS | 61 |
| REFERÊNCIAS | 62 |

1. INTRODUÇÃO

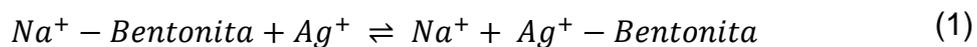
1.1. Motivação

O número de poços tubulares profundos construídos no Brasil para captação de água cresceu consideravelmente na última década. Segundo trabalho apresentado no XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, estima-se que no ano de 2020 o país terá mais que 500.000 poços tubulares construídos (CARDOSO et al., 2008). Apenas no município de Araraquara, interior do estado de São Paulo, onde o Instituto de Química da Unesp está localizado, encontram-se em operação mais de 200 poços tubulares profundos, fornecendo mais de 70 milhões de litros de água por dia (HIRATA et al., 2012). Esse aumento do número de obras de perfuração se deve ao crescimento da demanda de água para consumo final ou como insumo de processos produtivos em sistemas domésticos, agrícolas e industriais.

Mesmo sendo um projeto moderno de obra de engenharia, onde se utilizam materiais de distintos portes, manuseados sob rigoroso controle de qualidade, ocorrem problemas com corrosão em peças e equipamentos, potencializados pelo excesso de umidade na região de captação de água. Nota-se, que além da oxidação favorecida por meio ácido em regiões geológicas de água com característica ácida, com pH menor que 7, têm-se também a biocorrosão gerada por bactérias oxidantes de ferro, como a *Thiobacillus ferrooxidans*, que se proliferaram em poços planejados com tubulação de aço-carbono, contaminando a água e tornando-a imprópria para uso, pois a ação destas bactérias produz precipitados de óxido de ferro no interior do sistema tubular e, como muitos poços são utilizados em sistemas de fornecimento de água, o excesso de ferro pode se tornar um problema severo. Como exemplo, cita-se a região metropolitana de Belém do Pará, onde o excesso de ferro ultrapassou o limite de 0,5 ppm, estabelecido pelo padrão de potabilidade vigente na legislação brasileira (PICANÇO et al., 1996), limitando o uso da água para sistemas domésticos e industriais, gerando queda de produção, aumento de despesas e prejuízos, devido a alteração de cor, odor e sabor da água, podendo causar, inclusive, manchas em revestimentos domésticos e industriais. Em casos de biocorrosão por ação de ferrobactérias, é possível observar a formação de hidróxido de ferro III lançado à água extraída do poço tubular. Nesta fase, é necessário suspender a operação do sistema para desmontagem de sua estrutura tubular, execução de limpeza e desinfecção e, se possível, fazer a substituição dos componentes danificados pela oxidação.

Para inibir o processo de biocorrosão, analisou-se o projeto de construção da obra de perfuração e seus agentes, onde constatou-se que grande parte das empresas perfuradoras utilizam como fluido de perfuração, a bentonita (DARLEY E GRAY, 1988), uma argila do tipo esmectita, rica em montmorilonita (MMT) que, segundo a literatura, é um material interlamelar de fácil modificação estrutural, o que favorece a possibilidade de sua funcionalização com prata, proporcionando efeito antibacteriano comprovado por distintos estudos (LI et al., 2008; MALACHOVÁ et al., 2011; NECULA et al., 2012). A vantagem em se modificar o fluido de perfuração é que a proteção do poço ocorre desde o início da obra, logo na adição do material híbrido (bentonita-prata) ao tanque de condicionamento da lama, sendo essa uma estratégia de grande valor.

Estudos apontam que uma rota favorável de modificação da bentonita, inserindo prata a sua estrutura, pode ser executada por simples reações de troca iônica, permitindo a adsorção de prata à argila, ocasionada pela substituição de íons Na^+ por Ag^+ (ROSARIO, 2010). No entanto, a reação química de dupla troca representada pela Reação 1, cuja constante de equilíbrio K_c esta descrita na Equação 2, indica que apesar da adsorção pela reação de troca iônica ser favorecida por semelhança de cargas entre os íons de sódio e prata, esta pode ser reversível quando o material modificado for exposto a altas pressões, facilmente encontradas no interior de poços tubulares profundos, pois a cada 10 metros de profundidade, tem-se o acréscimo de 1 atm de pressão, de modo que pode ocorrer reversão da troca iônica, liberando todos os íons Ag^+ ao sistema tubular.



$$K_c = \frac{[\text{Na}^+] [\text{Ag}^+ \text{Bentonita}]}{[\text{Ag}^+] [\text{Na}^+ \text{Bentonita}]} \quad (2)$$

Para garantir forte ligação entre a bentonita e a prata, estudo publicado sobre a funcionalização de esmectitas comprova que grupos funcionais sulfidril (SH) podem ser aplicados em processos de adsorção com metais (GUIMARÃES et al., 2009), podendo-se funcionalizar a bentonita (BN) utilizando reagente contendo grupo sulfidril para agir como ponto de ligação entre a bentonita e a prata, além de potencializar a formação de nanopartículas de prata (NPs/Ag), devido ao grupo sulfidril agir como

reductor. Deste forma, pode-se afirmar que esta é uma estratégia consolidada para criação de material híbrido, organo-funcionalizado (ESTEVES et al., 2004).

Para tanto, o organossilano deve ter uma estrutura que favorece as ligações Si-O junto a bentonita e ligações S-H, na extremidade oposta, onde pode ocorrer ligação com o metal, através da ligação S-Ag. Um dos reagentes organo-funcionais disponíveis no mercado é o 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS), que é um material compatível com prata e bentonita, sendo relevante para a rota de modificação desejada (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006). Sua estrutura permite a ligação na forma BN-Organossilano-Ag, como demonstrado no esquema exposto na Figura 1, garantindo o devido aprisionamento de prata à bentonita sem utilização de trocas iônicas. Devido ao MPTS possuir ligação S-H que pode ser substituída por ligação S-Ag, a funcionalização criará ligação MPTS-Metal resistente às variações de pressão ao longo da coluna vertical do poço tubular (S-Ag). Através dessa rota de modificação, o presente trabalho apresenta evidências que a funcionalização proposta para a bentonita, torna-a um material híbrido antibacteriano (MAGAÑA et al., 2008), capaz de inibir a ação de bactérias oxidantes de ferro, quando usada como fluido de perfuração.

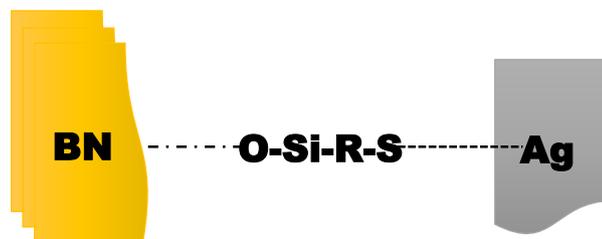


Figura 1-Imagem representativa da ligação entre a bentonita, organossilano e prata (BN-MPTS-Ag).

1.2. Objetivos

O objeto geral deste trabalho consiste em desenvolver material capaz de proteger poços tubulares profundos, usados para captação de água subterrânea, contra a ação da bactéria oxidante de ferro, do tipo *Thiobacillus ferrooxidans*. Para tanto, os seguintes objetivos específicos nortearam o estudo:

- Funcionalizar a bentonita sódica (BN), utilizando MPTS e Ag;
- Desenvolver rota de síntese para funcionalização e modificação com nanopartículas de prata (NP/Ag);

- Definir metodologia de teste da capacidade de inibição das amostras funcionalizadas, às bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*;
- Investigar capacidade de inibição da bentonita sódica funcionalizada e modificada com nanopartículas de prata (NP/Ag), frente a ação oxidante destas bactérias;
- Investigar se o material modificado libera prata ao sistema ao qual foi inserido.

1.3.Revisão Bibliográfica

1.3.1. Bentonita

Bentonita é um termo técnico empregado às argilas com características descritas como plástica e coloidal, proveniente de sua constituição a base de argilomineral montmorilonita, um material membro do grupo esmectita. Pode-se também chamar uma argila de bentonita, quando o material for rico de esmectita (LUZ, 2005). Segundo a ciência mineralogista, bentonita é um mineral em que predominam argilominerais que são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e ou magnésio (Figura 2). Sua origem é proveniente de atividades hidrotermais, bem como intemperismo sobre rochas ígneas ou metamórficas, que no passado possuíam fases estáveis sob alta pressão e temperaturas elevadas, condições típicas de regiões profundas da crosta terrestre (GUIMARÃES, 2007). Como aplicação, a bentonita pode ser usada como fluido de perfuração (DARLEY e Gray, 1988; AMORIM et al., 2008), cujas funções são:

- Facilitar a troca térmica da broca com o meio de perfuração;
- Limpar a broca de perfuração;
- Reduzir a fricção entre o colar da coluna de perfuração e as paredes do poço;
- Auxiliar na formação de uma torta de filtragem de baixa permeabilidade nas paredes do poço, controlando a perda de filtrado do fluido, evitando o desmoronamento da obra;
- Conferir propriedade tixotrópica¹ à lama de perfuração, ajudando a manter em suspensão as partículas sólidas, principalmente quando cessa, temporariamente, o movimento da coluna.

¹ Tixotropia é a designação dada para o fenômeno de mudança de viscosidade. Trata-se da propriedade de um fluido que apresenta alteração da viscosidade em função do tempo.

Uma característica física específica de bentonitas sódicas e cálcicas, é sua mobilidade de expansão relativa ao seu volume quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos. Apesar de distintos cátions provocarem forte expansão, o sódio provoca a expansão mais notável. A capacidade de intumescimento deve ser controlada para evitar problemas com prisão de diferencial, podendo ocorrer em obras de perfuração quando parte do fluido penetra a formação geológica, gerando gradiente de pressão e aprisionamento da broca perfurante (SOUZA et al. 2003). A literatura apresenta distintos estudos de adsorção de metais na estrutura interlamelar da bentonita, que é um processo favorecido pela dinâmica de alteração do espaçamento basal, o que permite a criação de espécies bentoníticas híbridas (ABOLLINO et al., 2003).

1.3.2. Modificação Química da Bentonita

A composição química e fórmula da cela unitária teórica da bentonita é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+}_{10,67}$, onde M^{+} é um cátion monovalente. A fórmula indica que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion permutável, uma vez que pode ser trocado, inclusive, de forma reversível, por outros cátions (COELHO, 2007).

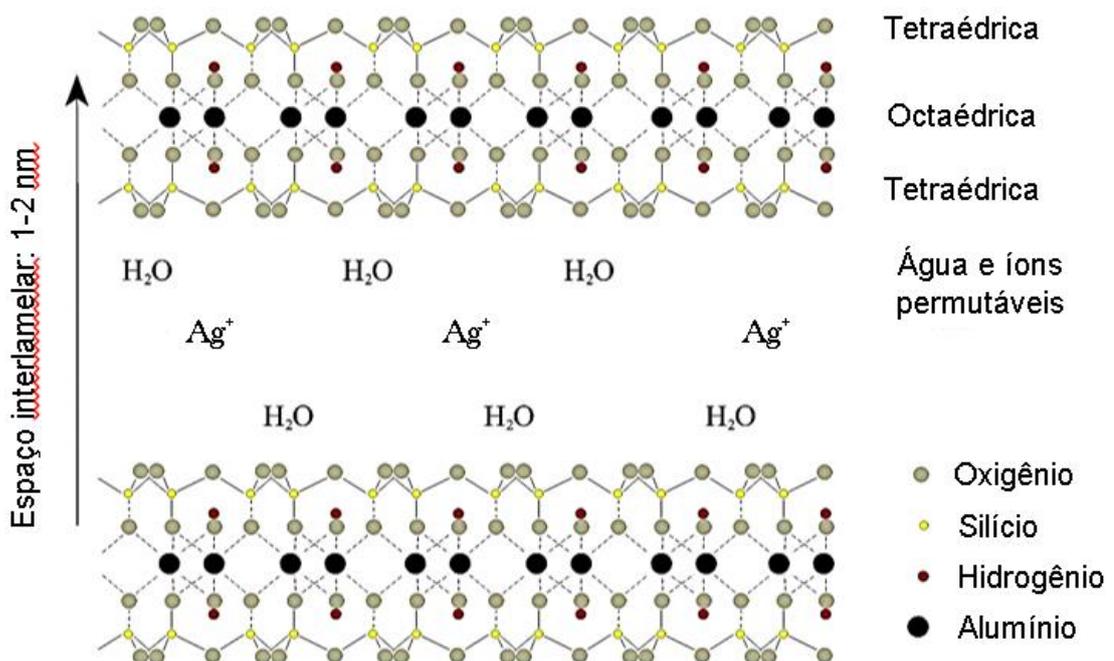


Figura 2-Estrutura intelamelar da bentonita. Adaptado de: Materials World Modules. University of Texas at El Paso. Designed and implemented by the College of Science.

O cátion M^+ ocupa o espaço interplanar das camadas interlamelares 2:1 (Figura 2) e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion, além de intercaladas, pode-se ter valores diferentes da distância basal. A distância interplanar basal pode variar por contração (perda de moléculas de água) ou pela intercalação de moléculas de água. Por este motivo, a bentonita pode ser nomeada como argilomineral com basal expansível e reversível (LUZ, 2005).

De modo geral, a bentonita pode ser ativada com ácido para (i) dissolver impurezas; (ii) substituir cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ ; e (iii) dissolver cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} de folhas octaédricas das camadas 2:1. Vale citar que importantes alterações morfológicas acontecem na estrutura cristalina da bentonita durante e após sua ativação ácida. Ocorre que suas camadas externas se desorientam, cuja separação forma um leque aberto. Ainda assim, a parte central de sua estrutura se mantém inalterável, mantendo sua distância interplanar original. Os cátions permutáveis originais são substituídos por H^+ hidratados e Al^{3+} . Os diâmetros dos poros são modificados, aumentando seu valor fazendo com que seu volume interno seja mais facilmente acessível a materiais líquidos (COELHO, 2007).

1.3.3. Funcionalização da Bentonita com Organossilanos

Os compostos que contêm ao menos uma ligação C-Si são chamados organossilanos. Suas estruturas químicas apresentam grupos silano-funcional (X) hidrolisáveis (Cl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OAr e etc) e grupos organofuncionais (R) com estabilidade hidrolítica na estrutura $RSiX_3$. O grupo funcional R contém um grupo reativo R' ligado a um grupo espaçador como: $R'-(CH_2)_3-SiX_3$. Estes grupos reativos (R') podem ser o vinil ($-HC=CH_2$), amino ($-NH_2$), mercapto ($-SH$), dentre outros (FONSECA E AIROLDI, 2003; SAYILKAN et al., 2004; GUIMARÃES, 2007).

A preparação dos organossilanos aconteceu no início da década de 40 e, no final desta, ocorreu a primeira aplicação industrial destes compostos no tratamento de fibras de vidro como material de reforço para resinas orgânicas. No início dos anos 70, foi descoberto que certos derivados de silano mostraram-se efetivos como agentes de ligação em artigos de borracha. Desde então, outras aplicações para os silanos nos campos da modificação superficial foram desenvolvidas (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

Assim, silanos são denominados agentes de acoplamento e possuem atualmente diversas aplicações industriais, como na modificação superficial de cargas (sílica e argilas) para polímeros, promotores de adesão e agente hidrofóbico em tintas, revestimentos híbridos funcionais em cimentos de uso odontológico, precursores para síntese de polímeros de grande aplicação industrial, dentre outras (GUIMARÃES, 2007).

Na presença de água, podem ocorrer reações de grifitização, que é o processo de funcionalização de cadeias poliméricas de compostos capazes de desencadear reticulação da estrutura em sequência (BHATTACHARYA, 2009). Inicialmente ocorre a reação de hidrólise, onde grupos alcóxido são transformados em grupos hidroxila, levando à formação de silanóis. A reatividade do grupo silanol (Si-OH), permite ligação entre o silano e material inorgânico com superfície hidroxila. Porém, os silanóis também podem sofrer condensação entre eles (autocondensação), conforme ilustrado na Figura 3. Os grupos hidroxilas geralmente estão localizados nas bordas das argilas ou em defeitos estruturais localizados na camada interlamelar e na superfície externa (ROMANZINI, 2016).

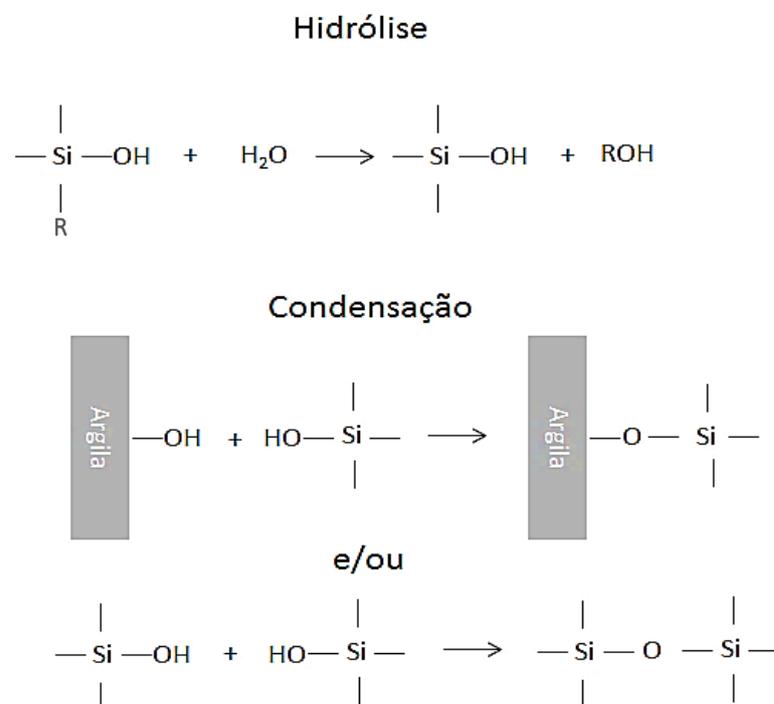


Figura 3-Representação esquemática das reações de hidrólise de grupos silanos e a condensação entre eles e com grupos -OH da argila.

Considerando a reação da bentonita com 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTS), se a reação de autocondensação for mais rápida que as reações de grafitação, o MPTS pode ser impedido para reagir com superfícies inorgânicas. Para evitar que isso, indica-se trabalhar em soluções anidras, sob pH menor que 7 (ALBDIRY, 2013; ROMANZINI, 2016).

Estudos indicam que a garantia da modificação de bentonita com organossilano, depende de fatores como: (a) características do silano quanto ao número de grupos funcionais; e (b) condições de reação, no que diz respeito a polaridade do solvente, pH do meio reativo e temperatura (ROMANZINI, 2016). Deste modo, a reação de organofuncionalização pode ser descrito como um processo de imobilização de moléculas de organossilano modificadas com grupos funcionais específicos. A inserção do composto ocorre pela interação entre o radical alcoxi ($-OCH_3$ ou $-OCH_2CH_3$) e as hidroxilas superficiais da argila formando ligação química de forte caráter covalente (SAYILKAN et al., 2004).

O processo pode ocorrer em ambiente anidro ou em meio aquoso. No entanto, a polaridade do solvente influenciará a estrutura e na propriedade de intumescimento da bentonita. Solventes não polares, com baixa constante dielétrica, facilitam a intercalação, hidrólise e condensação de moléculas de silano, resultando em alto teor de composto incorporado, com a formação de oligômeros de polisiloxano nos espaços interlamelares.

Estes oligômeros se ligam às camadas da bentonita por ligações de característica covalente, diminuindo a habilidade do material em aumentar o espaçamento basal. Já a ligação de hidrogênio entre grupos do organossilano e solventes polares, reduzem a inserção e o grau de condensação entre moléculas do silano com característica de intumescimento semelhante a bentonita. (ROMANZINI, 2016). A Figura 4 representa mecanismos possíveis de modificação de silanos em materiais hidroxilados. A Figura (4a) mostra a funcionalização da bentonita, via condensação direta com silanol à superfície da argila. Neste caso, faz-se necessário utilizar compostos silanos e solventes polares, como também eliminar, por aquecimento, o excesso de água adsorvida na superfície da bentonita.

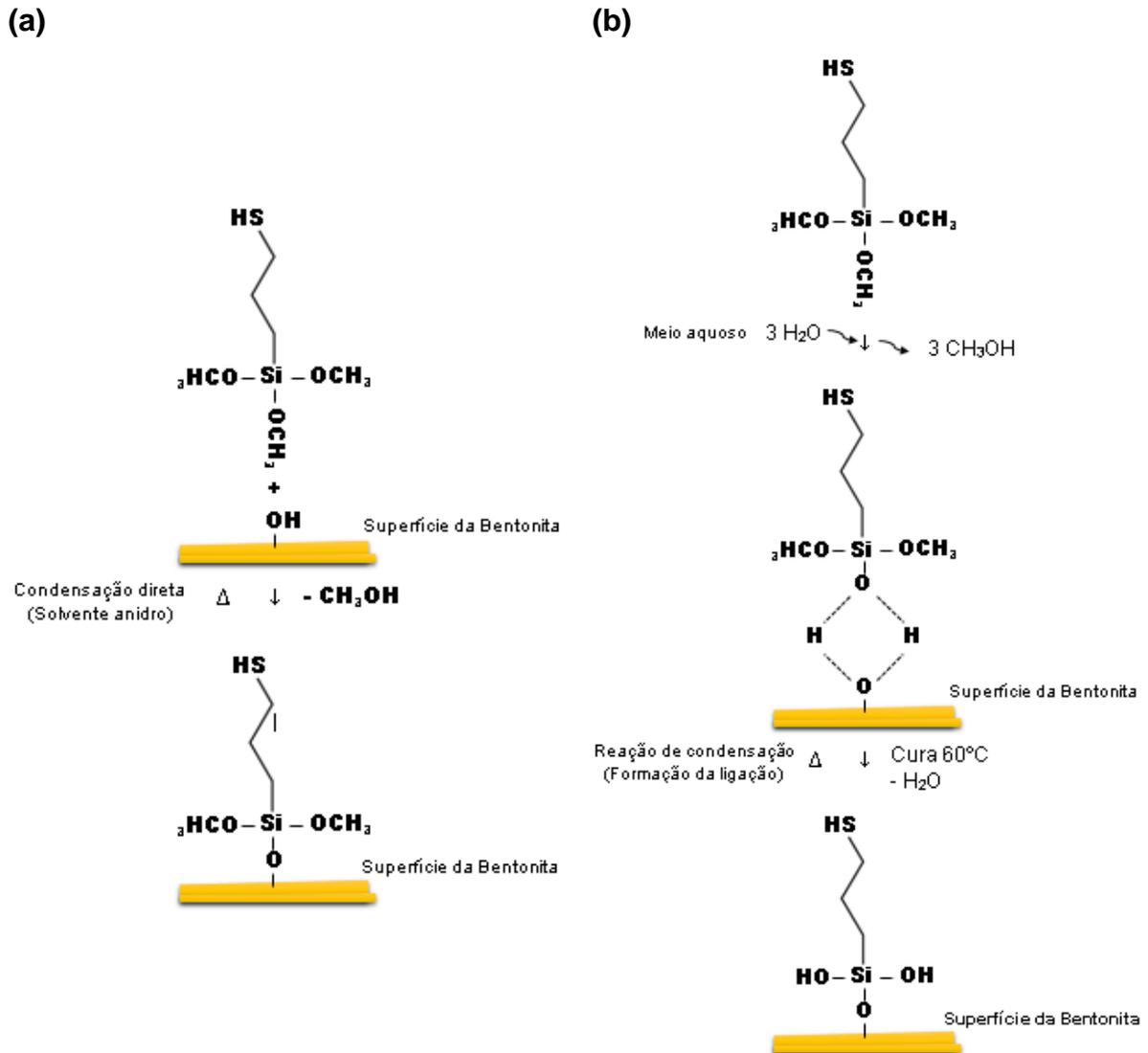


Figura 4-Representação esquemática para mecanismo de imobilização de moléculas de MPTS na superfície da argila. (a) Reação em meio anidro: condensação direta; (b) Reação em meio aquoso: pré-hidrólise, ligação de hidrogênio e condensação a 60 °C.

Geralmente, os ensaios são conduzidos na presença de solventes orgânicos como o tolueno (CELIS et al., 2000; ALKAN et al., 2005). Na presença de água (Figura 4b), os silanos são primeiramente hidrolisados, o que força sua interação com o material argiloso por ligação de hidrogênio.

A reação de condensação ocorre durante o processo de aquecimento, onde a ligação química finalmente se completa. Dependendo das condições utilizadas, pode ocorrer formação de oligômeros siloxanos e silanização em múltiplas camadas. Como desafio ao processo de funcionalização, deve-se obter compostos híbridos orgânico-

inorgânicos, com grupos funcionais imobilizados, com porosidade suficiente para que estes grupos estejam livres e acessíveis para interações diversas.

1.3.4. Nanocompósitos Argila-Ag

O termo “nanocompósito” foi citado inicialmente por Roy e colaboradores, da *Pennsylvania State University*, USA, que desenvolveram o processo sol-gel (ROY, 1984). Em 1984, eles modificaram o processo sol-gel para produzir materiais heterogêneos e, desta forma, prepararam diversos materiais nano-heterogêneos di- e multi-fásicos. Segundo esses pesquisadores, o termo “nanocompósito” refere-se a compósitos de mais de uma fase sólida gibbsiana, onde ao menos uma dimensão está na faixa nanométrica e todas as fases estão na faixa de 1 a 20 nm (COELHO, 2007). Sendo assim, materiais nanocompósitos se referem a dispersão de materiais em nano-escala em uma matriz. Nanocompósitos se diferem quanto a quantidade de partículas que estão dispersas no mesmo (MIGNONI, 2008). As partículas que são empregadas na obtenção de nanocompósitos podem ser classificadas segundo suas dimensões, conforme ilustrado na Figura 5 (CARVALHO, 2012).

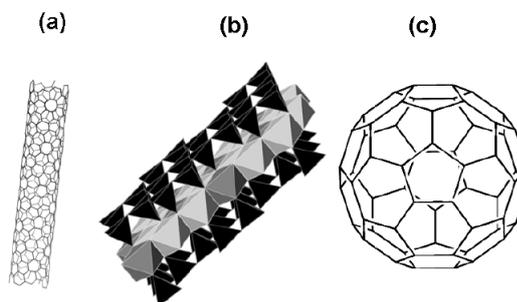


Figura 5-Tipos de nanopartículas que podem ser empregadas na obtenção de nanocompósitos polímero-nanopartículas: (a) nanotubos; (b) lamelas, (c) partículas com forma esférica.

Os nanocompósitos prata-argila são considerados novos materiais funcionais inorgânicos com alta durabilidade, utilizados como agentes antimicrobianos e antifúngicos. Podem ser derivados de argilas como a bentonita, modificados via troca iônica de cátions de sódio por cátions de prata (OYA et al., 1991; PESSANHA, 2013.). A maioria dos trabalhos utilizam reagentes, como NaBH_4 , que reduzem os cátions metálicos para que ocorra o crescimento das nanopartículas, preferencialmente na superfície da bentonita, uma vez que o espaçamento interlamelar limita o crescimento

das partículas (PATAKFALVI et al., 2003; PRAUS et al., 2008; VALASKOVA et al., 2008).

Segundo Tokarsky, é possível descrever a adesão de nanopartículas de prata, obtidas pela redução térmica a 80°C, através da modelagem molecular. O autor e outros pesquisadores, observaram que a estrutura da argila se mantém inalterada, não sofrendo deformações significativas, com diâmetros inferiores a 3 nm (TOKARSKY et al., 2010). A argila tem tido o papel de preencher os polímeros a fim de melhorar a rigidez e a resistências dos materiais, para melhorar as suas propriedades de barreira, para aumentar a sua resistência ao fogo e de ignição, ou simplesmente para reduzir os custos (LEBARON et al., 1999).

Modificar a bentonita para torna-la um nanocompósito prata-argila com propriedade bactericida, potencializará sua aplicabilidade em setores como da indústria têxtil, farmacêutica, alimentícia e de eletrodomésticos de linha branca. Estudos demonstram que a prata possui extensa aplicabilidade como material antibacteriano (BARUD et al., 2008), inclusive, com efeito superior ao zinco, elemento da família 12, seguinte a da prata (MALACHOVÁ et al., 2011).

Segundo estudo realizado no final da década de 90, a prata também apresenta atividade antibacteriana contra a bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*, fortalecendo a ideia de utilizar este metal na imunização de poços tubulares, através da modificação do fluido de perfuração (DE et al., 1996). Assim como na área de extração de água, o uso da prata também pode ser aplicado em sistemas de tratamento públicos de água, garantindo qualidade para o consumidor final, pois nessas estações, há evidências de bactérias em componentes de Ferro (CHEN et al., 2013).

Na forma de nanopartículas, a prata interage com a membrana celular das bactérias por diferentes rotas (difusão), causando danos à sua membrana, oxidando o DNA, provocando disfunção e aberrações cromossômicas (NECULA et al., 2012). Acredita-se que determinados metais reagem com proteínas pela combinação de grupos tióis (R-SH), levando a inativação de enzima, como mostrado na Equação 3 e Figura 6.

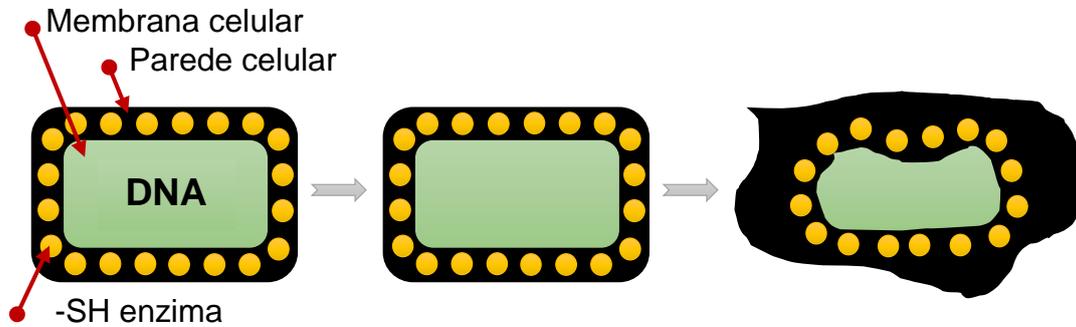


Figura 6-Processo de inativação de enzima pela ação da prata.

1.3.5. Poços Tubulares Profundos

A exploração de água subterrânea no Brasil é uma ação estratégica e fundamental para garantir a oferta de água à sociedade, principalmente em centros urbanos, onde encontra-se maior parcela da população.

De modo geral, poço tubular profundo é uma obra de engenharia geológica de acesso a água subterrânea, executada com equipamento de sondagem, tipo perfuratriz, via perfuração na direção vertical, com diâmetros que podem variar entre 4" a 36" polegadas, com profundidades acima de 100 metros que, dependendo da geologia do local de obra, podem alcançar quilômetros de altura para captação de água (Figura 7). Em geral, sistemas tubulares profundos apresentam problemas como:

- Travamento de bombas submersas;
- Perda considerável de vazão, que em alguns casos é provocada por excesso de reboco utilizado na parede do poço;
- Oxidação severa de sua tubulação.



Figura 7-Equipamento para perfuração de poço. Foto: Fabrício Bueno. Banco de Imagens da ANA.

1.3.6. Ferrobactérias em Poços Tubulares

Um dos problemas mais difíceis de resolver com relação a poços tubulares é quando este apresenta perda de vazão proveniente do entupimento das entradas de água, reflexo do crescimento de microorganismos lodosos, com risco de perda do revestimento tubular de aço-carbono por oxidação severa. Nestes casos, diz-se que o poço está com problema de ferrobactérias.

Alguns indícios auxiliam a constatação do problema, como apresentação significativa da queda de vazão e surgimento de água na saída do poço com aparência alaranjada ou avermelhada. Neste caso, é preciso fazer análise química para verificar alta concentração de ferro total. Há, ainda, outras maneiras de se comprovar a existência das ferrobactérias: através da perfilagem (filmagem interna do poço) ou incrustação, obtida através de arraste mecânico.

Bactérias oxidantes de ferro fazem parte de um grupo diversificado de seres microscópicos e estão presentes em uma grande variedade de ambientes, incluindo lagos, poças de água no solo, brejos, pântanos, valas de drenagem e sistemas de esgoto. Esses seres possuem a capacidade de depositar hidróxido de ferro ao redor

de suas células (uma substância dura e amarelada), uma vez que retiram energia da reação de transformação do ferro solúvel em ferro insolúvel. Além disto, excretam uma substância gelatinosa semelhante a um limo que acaba por formar uma espécie de lodo.

O próprio solo pode conter ferrobactérias de forma inócua, mantendo-se latentes por vários meses. Metodologias equivocadas e produtos inadequados promovem a contaminação dos aquíferos, além de não serem efetivos na limpeza. Vale citar, que a presença de microrganismos que retiram energia de reações químicas de oxidação é muito comum na natureza.

Esta atividade biológica causa sérios problemas em poços tubulares, provocando incrustações nas colunas filtrantes e nos conjuntos moto bomba submersíveis. Até o presente momento não há uma solução definitiva para a eliminação de ferrobactérias.

1.3.7. Oxidação por processos de Biocorrosão

Segundo Hueck, biocorrosão é qualquer alteração indesejável nas propriedades de um material, causada por atividades de um organismo vivo (HUECK-VAN DER PLAS, 1969).

A biocorrosão ou corrosão microbiana, ocorre em estruturas metálicas submersas na água e em tubulações que transportam água e outras substâncias. Como exemplo, a *Thiobacillus denitrificans* é capaz de usar nitratos, no lugar de oxigênio, como receptores de elétrons. Do gênero *Thiobacillus*, essa bactéria é capaz de oxidar 31g de enxofre por cada grama de carbono, produzindo ácido sulfúrico, reduzindo o pH do meio, potencializando a oxidação de materiais (VIDELA, 2003).

No caso de poços tubulares, processos de biocorrosão ocorrem pela ação de bactérias oxidantes de metais conhecidas como ferrobactérias, pertencentes a uma espécie não patogênica, gram-negativa, na forma de bacilos curtos com dimensão aproximada de 0,5 µm de comprimento por 1,0 a 3,0 µm de altura (Figura 8). Segundo estudos, possui flagelo e sua temperatura de crescimento varia de 10°C a 55°C, podendo ocorrer de forma isolada ou aos pares, mas raramente em cadeias pequenas (BEVILAQUA, 2003).

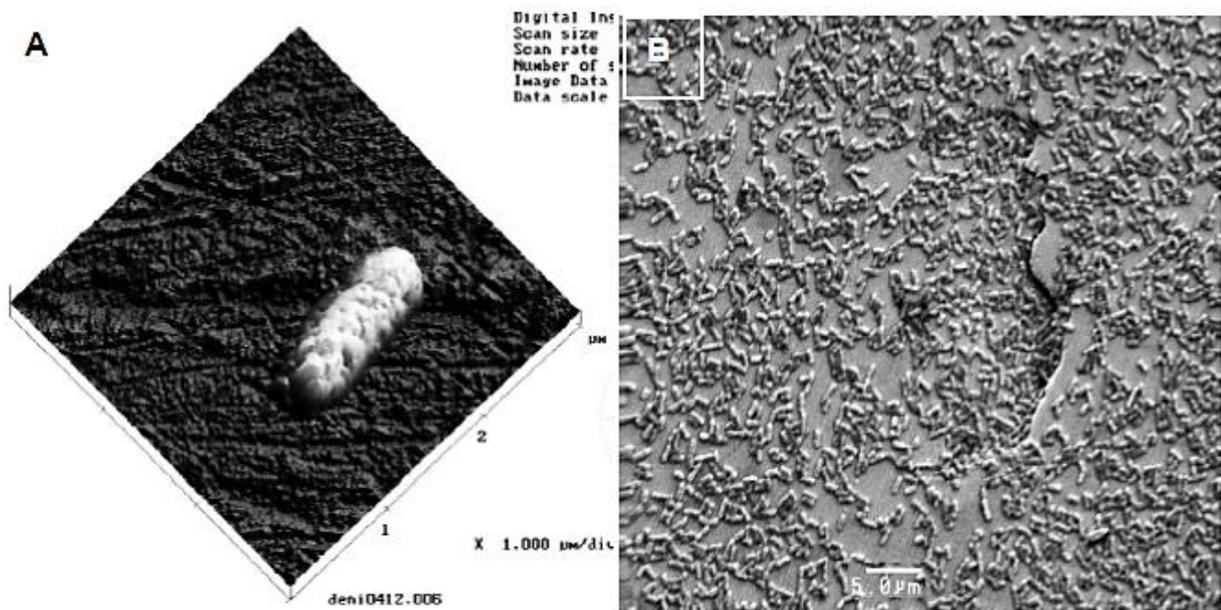


Figura 8- Imagem topográfica por microscopia de força atômica de *Thiobacillus ferrooxidans* na superfície da calcopirita (A) e por microscopia eletrônica de varredura em calcopirita (B).

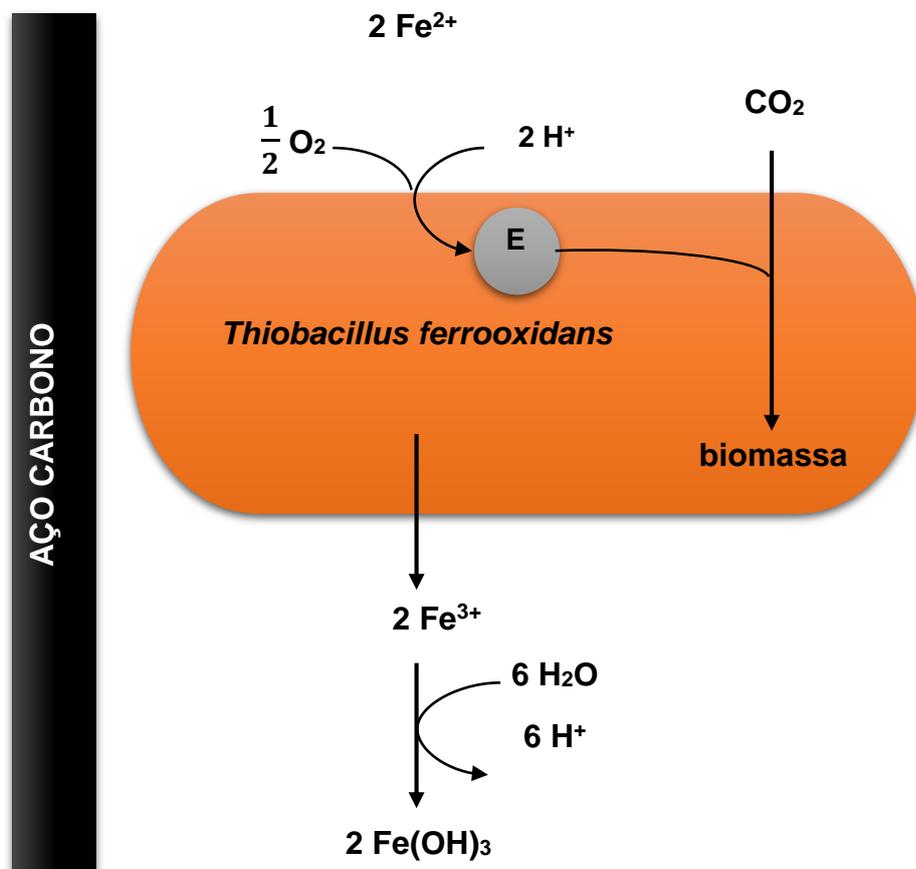
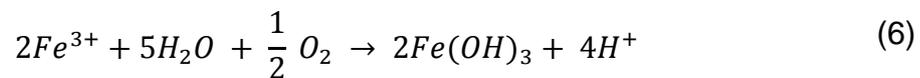
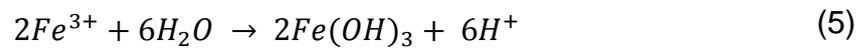
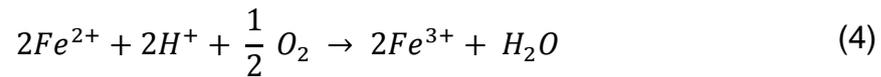


Figura 9- Esquema representativo do fenômeno de biocorrosão provocado pela bactéria. Adaptado de R. Nèveke, Institut für Mikrobiologie, Technische Universität Braunschweig, Fed. Rep. Germany.

Bactérias oxidantes de ferro, como a *Thiobacillus ferrooxidans*, do mesmo gênero *Thiobacillus*, podem se proliferar em poços planejados com tubulação de aço-carbono, contaminando a água e tornando-a imprópria para uso, pois a ação destas bactérias produz precipitados de óxido de ferro, conforme Figura 9. O processo químico, pode ser descrito pelas equações 4, 5 e 6;



2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Reagentes Utilizados

Todos os reagentes utilizados na síntese e caracterização das amostras apresentam pureza analítica e compõe a Tabela 1. Para as sínteses que necessitaram de uma atmosfera livre de oxigênio e inerte, foi utilizado gás nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar) comercial. Os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio para promover a purificação dos mesmos.

Tabela 1-Reagentes utilizados

| Reagentes | Fórmula Molecular | Pureza (%) | Marca |
|--|---|------------|-----------|
| Ácido clorídrico | HCl | 37 | Quemis |
| Nitrato de Prata | AgNO ₃ | 99 | Sigma |
| Tolueno | C ₆ H ₅ CH ₃ | 99,8 | Sigma |
| Bentonita Sódica Natural | O ₂ Al ₃ 4SiO ₂ H ₂ O | N.A. | Shumacher |
| 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS) | C ₆ H ₁₆ O ₃ SSi | 95 | Sigma |
| 1,10-Fenantrolina | C ₁₂ H ₈ N ₂ | 99 | Sigma |

N.A. – não avaliado.

A estrutura química do principal reagente empregado neste trabalho, está representada na Figura 11.

3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS)

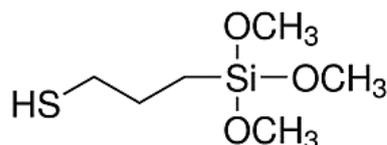


Figura 10-Estrutura química do principal reagente empregado na funcionalização da bentonita.

2.2. Síntese e Modificação da Bentonita

Nanopartículas de Prata (NPs/Ag) foram sintetizadas a partir da reação de amostras de bentonita acidificada (BN+) com reagente de funcionalização organossilano (MPTS) e AgNO_3 . A reação ocorre sob atmosfera inerte. Na sequência serão descritos os protocolos para obtenção do material híbrido inibidor de ferrobactéria (BN-MPTS-NPs/Ag).

O material modificado foi sintetizado em balão de reação de três bocas, em meio de tolueno para controlar a hidrólise do material. Foi preparada amostra de bentonita acidificada (BN+), através da agitação de bentonita pura (BN) em solução contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. Nessa etapa, o processo ocorre por 3 horas, sob aquecimento de, aproximadamente, 55°C . Após lavagem com tolueno e devida secagem, a amostra acidificada BN+ é transferida ao balão de reação.

Ao montar o sistema de reação, insere-se condensador, resfriado por equipamento específico, controlando assim a vaporização do tolueno adicionado na segunda fase da síntese. Antes da adição de MPTS, faz-se a verificação da temperatura através de termômetro inserido próximo ao corpo de reação, no fundo do balão, garantindo que o sistema de refrigeração está em perfeito funcionamento. Além disso, verifica-se o fluxo de gás N_2 , de forma visual, observando leve movimentação da superfície do solvente, provocada pelo gás inerte.

Em seguida, adiciona-se cuidadosamente o volume de MPTS, preocupando-se em manter segunda mangueira de gás dentro do recipiente do reagente, reativo ao ar externo ao frasco. Após isso, sob agitação branda, a reação ocorre por 6 horas a 55°C . O material obtido é lavado com água, utilizando procedimento de microfiltração. Em seguida lavado com metanol.

Por fim, se executa a reação com distintas concentrações de solução de AgNO_3 , obtendo-se amostras modificadas e funcionalizadas para serem testadas quanto ao seu efeito inibidor de bactéria oxidante de ferro. As siglas representativas das amostras estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2-Identificação das amostras organizadas por siglas

| NOME DA AMOSTRA | SIGLA |
|--|--------------|
| Bentonita Sódica pura | BN |
| Bentonita Sódica pura acidificada | BN+ |
| Bentonita Sódica pura funcionalizada com MPTS sem Ag | BN-SH |
| Bentonita Sódica pura funcionalizada com MPTS e Ag, utilizando 0,01 mol.L ⁻¹ de AgNO ₃ | BN-SH-Ag0,01 |
| Bentonita Sódica pura funcionalizada com MPTS e Ag, utilizando 0,1 mol.L ⁻¹ de AgNO ₃ | BN-SH-Ag0,1 |
| Bentonita Sódica pura funcionalizada com MPTS e Ag, utilizando 1,0 mol.L ⁻¹ de AgNO ₃ | BN-SH-Ag1 |

2.3. Teste da Capacidade de Inibição da ação de Ferrobactérias

Para provar a capacidade de inibição das amostras modificadas, utilizou-se o método de determinação da concentração de Fe²⁺ com 1,10-Fenantrolina (LEE e STUMM, Dec. 1960.). A medida da concentração de Fe²⁺ é executada por método colorimétrico, a partir da medida de absorvância do complexo Fe²⁺-1,10-Fenantrolina, de cor alaranjada, com comprimento de onda $\lambda = 510$ nm. Para executar o teste, foi necessário reproduzir a ferrobactéria a partir de amostra fornecida pelo laboratório de Biohidrometalurgia, localizado no Departamento de Bioquímica do IQ-Unesp/CAR (Figura 11). Segue abaixo a descrição dos procedimentos necessários para obtenção da suspensão celular usada nos ensaios de inibição.



Figura 11-Amostra matriz de *Thiobacillus ferrooxidans* fornecida pelo laboratório de Biohidrometalurgia do IQ-Unesp/CAR.

2.3.1. Meio de Cultura T&K

Para a propagação do inoculo microbiano, foi utilizado o meio de cultura T&K, desenvolvido pelos pesquisadores Olli H. Tuovinen e Donovan Kelly, cujo trabalho é usado em larga escala em estudos de crescimento da bactéria *Thiobacillus ferrooxidans*, tonando-se uma espécie de protocolo para quantificar a oxidação de íons Fe^{2+} (TUOVINEN E KELLY, 1973.). Nas Tableas 3 e 4 estão descritos os reagentes utilizados para preparar as soluções deste protocolo. Este meio é específico para o cultivo de bactérias da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* e utiliza sais minerais (Solução A) e sulfato ferroso (Solução B) como fonte de energia. O pH 1,8 foi corrigido com H_2SO_4 concentrado. A solução A foi esterilizada em autoclave (120°C, 20 min, 1 atm), e a solução B, filtrada em membrana (0,45 μm de diâmetro de poro – Millipore – HAWP 04700).

Tabela 3-Descrição de Reagentes presentes na Solução A

| Solução A | |
|---|----------------|
| Material Reagente | Valores |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,5 g |
| K_2HPO_4 | 0,5 g |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,5 g |
| pH (H_2SO_4 concentrado) | 1,8 |
| Água destilada | q.s.p. 800 mL |

Tabela 4-Descrição de Reagentes presentes na Solução B

| Solução B | |
|---|----------------|
| Material Reagente | Valores |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 33,3 g |
| pH (H_2SO_4 concentrado) | 1,8 |
| Água destilada | q.s.p. 200 mL |

As soluções A e B foram misturadas na proporção de 4:1 (Figura 12).



Figura 12-Soluções A e B misturadas na proporção de 4:1.

Cerca de 48 horas após a junção das duas soluções, foi obtida 1 L de suspensão celular de *Thiobacillus ferrooxidans* (Figura 13). O volume total foi centrifugado a 2831xg (Beckman, modelo Avanti™ j-25, rotor JA 10), durante 1 hora. O sobrenadante foi descartado e as células obtidas foram lavadas com água (pH = 1,8) e novamente centrifugada a 2,5xg (Eppendorf, modelo 5202R) durante 15 minutos (BARRON E LUEKING, 1990). Esta ação foi repetida até a obtenção de um *pellet* livre para as células crescidas em Fe^{2+} .



Figura 13-Solução com *Thiobacillus ferrooxidans*.

2.3.2. Ensaio de cinética de crescimento em Fe^{2+}

Para a avaliação da cinética de crescimento da espécie de *Thiobacillus ferrooxidans* em Fe^{2+} , 150 mL de meio T&K completo foi inoculado com 5% (v/v) das respectivas culturas puras. Foram retiradas alíquotas periodicamente para dosagem de íons Fe^{2+} por espectrofotometria na região do visível com 1,10-Fenantrolina. O monitoramento foi realizado para a determinação da velocidade de oxidação dos íons ferrosos presentes no meio.

2.3.3. Determinação de Fe^{2+} pelo Método da 1,10-Fenantrolina

Para provar a capacidade de inibição do material híbrido (BN-MPTS-NPs/Ag), dificultando a oxidação metálica, utilizou-se o método de determinação da concentração de Fe^{2+} com 1,10-Fenantrolina, de processo colorimétrico, onde se determina a concentração de íons ferrosos a partir da medida de absorbância do complexo Fe^{2+} -1,10-Fenantrolina (cor alaranjada) em 510 nm. Para a devida execução do ensaio, as seguintes soluções foram previamente preparadas:

2.3.3.1. Solução de 1,10-Fenantrolina monohidratada 2 g/L

Dissolveu-se 2 g de 1,10-Fenantrolina monohidratada em água destilada, sob leve aquecimento, completando o volume final para 1 L com água destilada. Essa solução foi mantida em frasco âmbar, sem contato com a luz, evitando sua oxidação.

2.3.3.2. Tampão Ácido Acético/Acetato de Sódio

Para a solução tampão, utilizou-se soluções de ácido acético e acetato de sódio, que foram preparadas separadamente e posteriormente misturadas:

- a) Dissolveu-se 82 g de acetato de sódio anidro (CH_3COONa) em água destilada, completando o volume final para 500 mL;
- b) Em um balão volumétrico de 1 L, adicionou-se 400 mL de água destilada. Em seguida, acrescentou-se 114 mL de Ácido Acético Glacial. O volume final foi ajustado para 1 L com água destilada. Por fim, as duas soluções foram misturadas.

2.3.3.3. Construção da Curva Padrão com solução de sulfato ferroso amoniacal (70 mg/L de Fe²⁺).

Em um béquer, foram dissolvidos 0,4914 g de sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O] com água destilada acidificada com 2,5 mL de Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). O volume final foi completado para 1L com água destilada.

2.3.3.3.1. Obtenção da Curva Padrão

Para obter a Curva Padrão (Figura 15), foram preparadas soluções padrão de concentrações crescentes de Fe²⁺, de 0 a 20 mg/L. Para isto, em balões volumétricos de 50 mL, adicionou-se 10 mL de tampão acetato, 20 mL de 1,10-Fenantrolina e diferentes volumes de solução padrão de Fe²⁺ (70 mg/L), de acordo com a Tabela 5. O volume de todas as soluções foi completado para 50 mL com água destilada.

Para que a formação do complexo alaranjado de Fe²⁺-1,10-Fenantrolina se completasse, os balões foram deixados ao abrigo de luz durante 10 minutos. Após este período, executava-se a leitura da absorbância, sempre realizada a 510 nm em espectrofotômetro (Figura 14).

Tabela 5-Soluções padrão de concentrações crescentes de Fe²⁺

| Balão | Concentração de Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹) | Volume de solução padrão de Fe ²⁺ 70mg.L ⁻¹ (µL) | Volume final (mL) |
|---------------|--|--|-------------------|
| Branco | 0,00 | 0 | 50 |
| 1 | 0,05 | 36 | 50 |
| 2 | 0,10 | 71 | 50 |
| 3 | 0,20 | 150 | 50 |
| 4 | 0,50 | 360 | 50 |
| 5 | 1,00 | 711 | 50 |
| 6 | 1,50 | 1790 | 50 |
| 7 | 5,00 | 3570 | 50 |
| 8 | 10,00 | 7140 | 50 |
| 9 | 15,00 | 10710 | 50 |
| 10 | 20,00 | 14290 | 50 |



Figura 14-Imagem dos balões volumétricos da curva padrão, contendo distintas concentrações de Fe^{2+}

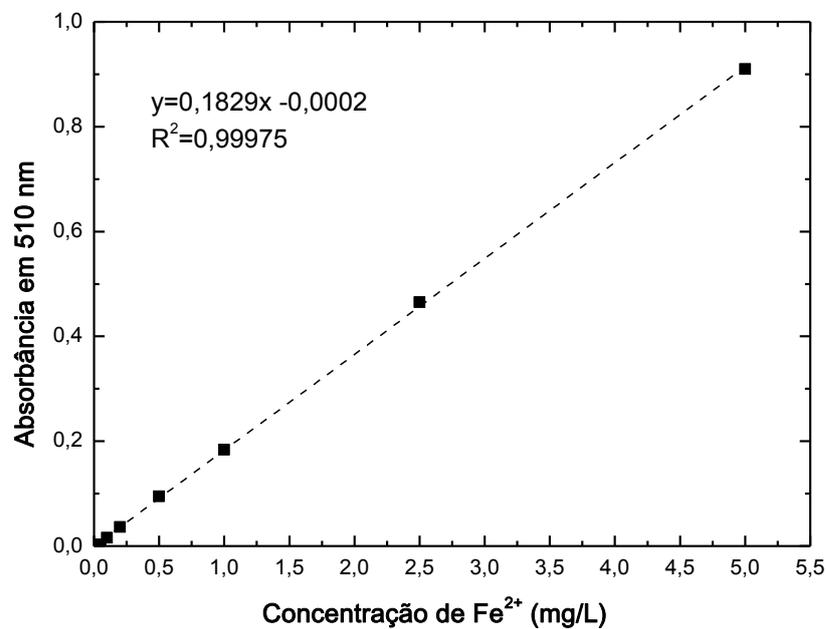


Figura 15-Curva padrão obtida.

Para quantificar a concentração de Fe^{2+} na amostra, foram adicionados a um balão volumétrico de 10 mL, amostras de 4,0 mL de 1,10-Fenantrolina e 2,0 mL de tampão acetato. Posteriormente, completou-se o volume do balão para 10 mL com água destilada. Para garantir a formação do complexo alaranjado de Fe^{2+} -1,10-Fenantrolina, os balões foram deixados ao abrigo de luz durante 10 minutos. Após este período, executou-se a leitura da absorbância a 510 nm em espectrofotômetro 600S Femto. Vale citar que para formar o complexo Fe^{2+} -1,10-Fenantrolina, o pH da solução foi ajustado entre 2,0 e 5,0.

2.4. Caracterização

2.4.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca Siemens, modelo D5005. O intervalo de varredura 2θ foi de 2° a 80° , com velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo, empregando radiação $\text{Cu}(K\alpha)$, com comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

2.4.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos com o espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000. Para coleta dos espectros foram realizadas varreduras entre o intervalo 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos pela técnica de reflectância difusa, que está baseada na penetração do feixe de radiação infravermelho sobre uma ou mais partículas da amostra. A radiação do feixe sai da amostra em diferentes ângulos após percorrer seu interior coletando dados onde são colimados por espelhos e enviados para o detector.

2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio de marca JEOL, modelo JSM 7500F, acoplado com detector de EDS (*X Ray Energy Dispersive Spectroscopy*), localizado no Laboratório de Microscopia Avançada, no prédio Multiusuários do IQ-Unesp/CAR. As amostras foram recobertas com filme de carbono por evaporação para uma maior condução dos elétrons e melhor resolução das imagens.

2.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens das amostras modificadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, operando a 120 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol e uma gota da dispersão foi depositada sobre grade de cobre recoberta com membrana de carbono amorfo. A grade de cobre contendo as amostras depositadas foi seca em ar durante 1 hora.

2.4.5. Análise Térmica

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG), foram realizadas em instrumentos da marca TA Instruments, modelos Q100 e SDT-Q600, respectivamente. Os ensaios de DSC foram efetuados com aquecimento controlado entre -90°C e 350°C , com uma taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em cadinho de alumínio com tampa furada sob atmosfera de N_2 , com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Na análise termogravimétrica as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 , com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4.6. Espectroscopia UV-Visível

As medidas de absorção/espalhamento das amostras foram realizadas em espectrofotômetro de marca Agilent, modelo 8453.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Funcionalização da Bentonita com MPTS e Ag

3.1.1. Difração de raios X

A principal característica avaliada, por medidas de DRX, foi o processo de expansão das argilas pelo MPTS. Os difratogramas das amostras de bentonita pura (BN) e argilas funcionalizadas com MPTS e nanopartículas de Ag (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1) obtidos estão apresentados na Figura 16, enquanto que os valores das distâncias basais se encontram na Tabela 6.

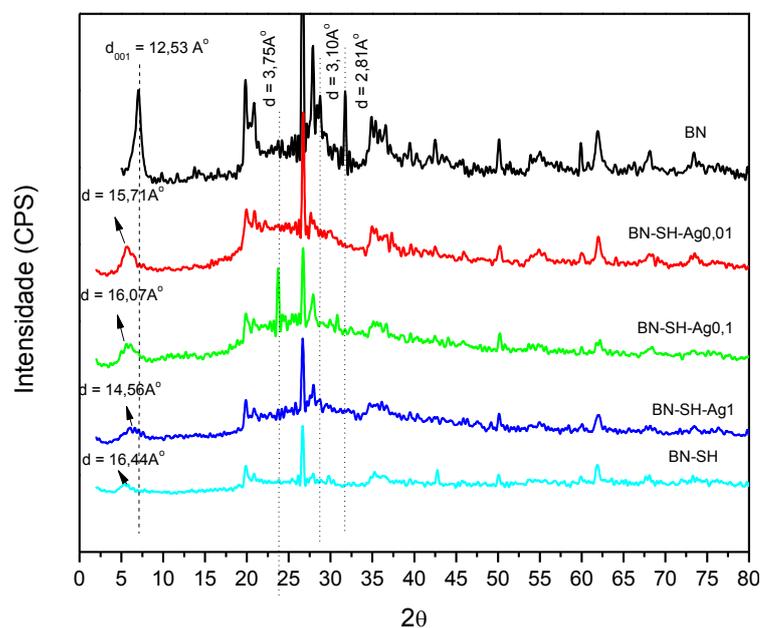


Figura 16-Difratograma de raios X da bentonita pura (BN) e das amostras modificadas (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1)

Observa-se que nas amostras funcionalizadas, ocorreram variações da distância basal (Tabela 6) de 12,6 Å para argila pura (BN) e 15,71 Å; 16,07 Å e 14,55 Å para as amostras Ag (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1) respectivamente que, segundo estudo sobre materiais híbridos nanoestruturados, se deve a intercalação de organossilano na região interlamelar (GUIMARÃES, 2007), favorecido pela estrutura da bentonita, sujeito a alterações de espaçamentos basais (DE ALMEIDA DO ROSÁRIO, 2010).

Essas diferenças das posições e forma de espaçamento de reflexão na distância (001), também podem estar relacionadas com a introdução de íons prata dentro da região interlamelar (MAGAÑA et al., 2008). Vale citar que não foram observados picos

nas distâncias 2θ iguais a 44,4, 64,6 e 77,6 relacionadas às distâncias d (111), d (200), d (220), que se referem às nanopartículas de Ag (DARROUDI et al., 2009).

Tabela 6-Comparação de espaçamento basal entre as amostras de bentonita pura (ABM) e bentonitas funcionalizadas (BN-SH-Ag001; BN-SH-Ag01 e BN-SH-Ag1), nas distâncias d_{001} em 2θ .

| Amostras | Distância d_{001} em 2θ |
|--------------|----------------------------------|
| BN | 12,53 Å |
| BN-SH-Ag0,01 | 15,71 Å |
| BN-SH-Ag0,1 | 16,07 Å |
| BN-SH-Ag1 | 14,55 Å |

Os picos nas distâncias basais 3,75 Å; 3,10 Å e 2,81 Å característicos da argila montmorilonita, desaparece para as argilas modificadas com silano com e sem adição de prata, outro indicativo que a argila pura foi modificada.

3.1.2. Análise Térmica

As transformações térmicas das amostras de argila pura (BN) e de argilas funcionalizadas com MPTS e NPs/Ag, foram analisadas por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas de perda de massa (TG), bem como suas derivadas (DTG), são apresentadas nas Figuras 17. Os eventos térmicos são demonstrados em diferentes faixas de temperaturas. Observa-se que entre 60 °C e 200 °C, houve um processo relacionado à perda de água, sendo de maior intensidade em 60 °C.

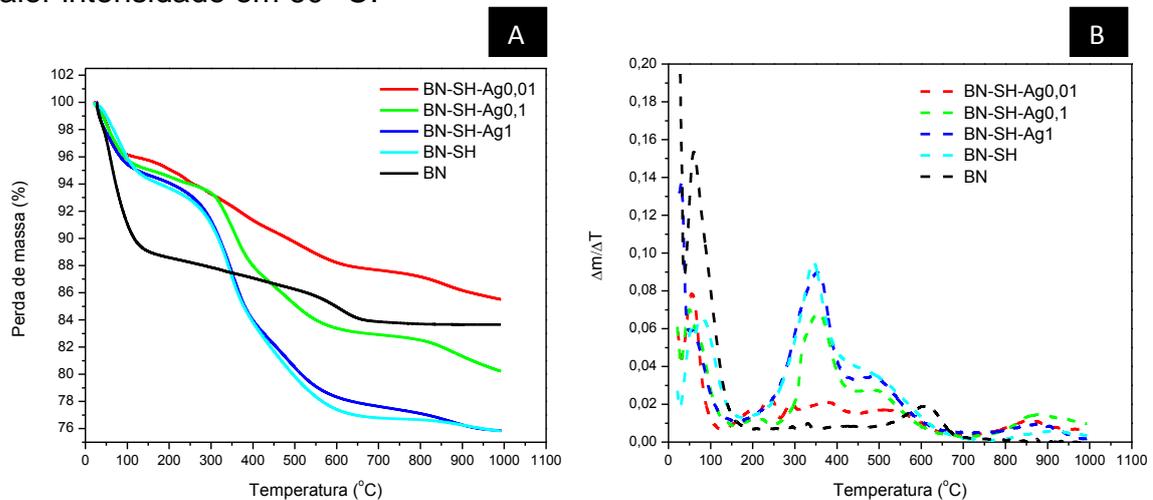


Figura 17-Curvas de TG (a) e DTG (b) das amostras de bentonita pura (BN), BN funcionalizada sem prata (BN-SH) e funcionalizadas com prata (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1).

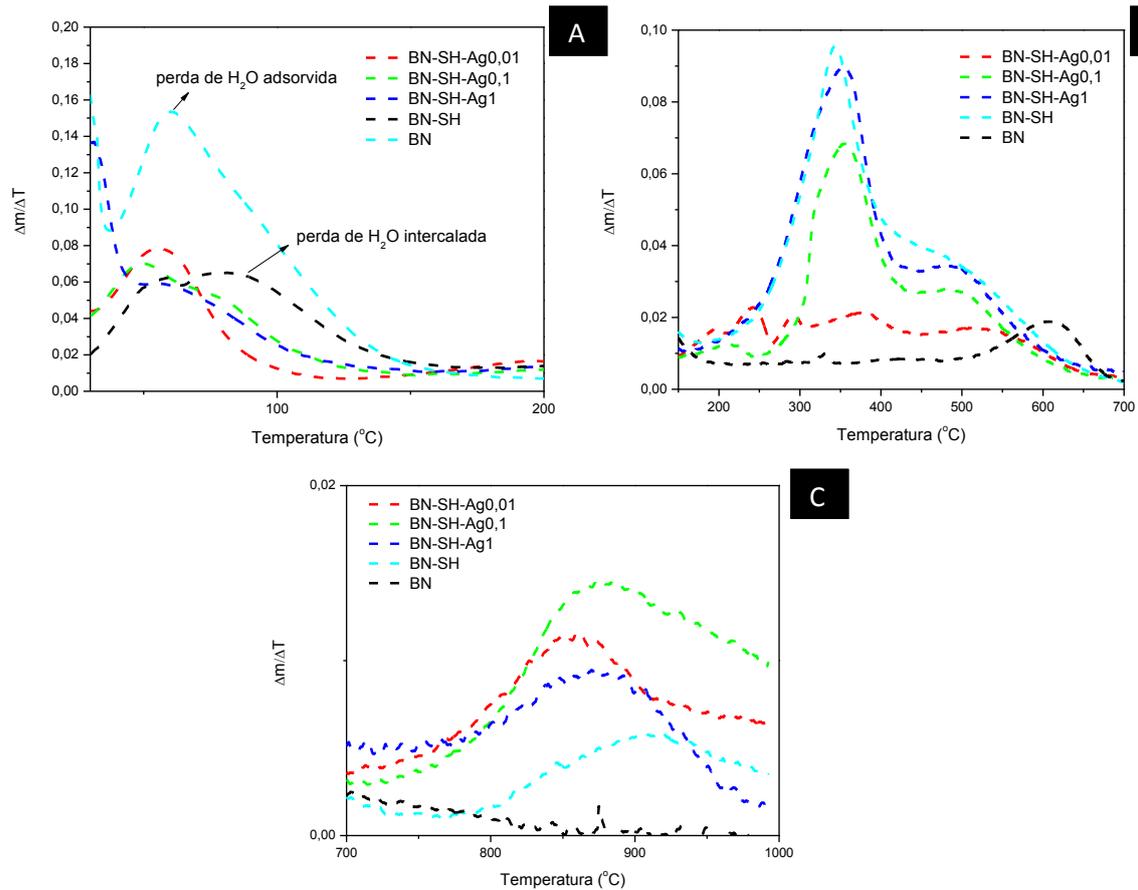


Figura 18-Curvas de DTG das amostras de bentonita pura (BN), BN funcionalizada sem prata (BN-SH) e funcionalizadas com prata (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1) nas diferentes temperaturas de (a) 30 °C a 200 °C; (b) de 200 °C a 700 °C e (c) de 700 °C a 800 °C.

Na curva de derivada da massa (Figura 18), observa-se um evento discreto, de menor intensidade e próximo a 80 °C, o que reflete os diferentes ambientes da água na argila montmorilonita, justificada pelo intumescimento do material. Estes ambientes podem ser a água adsorvida na superfície externa, que ocorre em temperaturas menores e intercalada entre as camadas da argila, isto é, coordenada aos cátions trocáveis, e que ocorre em temperaturas maiores.

Entre 200 °C e 450 °C, os processos de perda ocorridos foram atribuídos à decomposição do organossilano, isto é, do reagente MPTS. Acima de 450 °C, acredita-se que houve a degradação da fração inorgânica, com o rompimento da ligação Si-O-Si da superfície de BN em MPTS. O pico localizado em aproximadamente 600 °C na bentonita, está relacionado à perda de hidroxilas estruturais do argilomineral e evolução de produtos associados a resíduos prováveis de óxidos de prata.

Para as amostras BN e modificadas (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1), a perda de massa inicial ocorreu de 30 °C a 200 °C, sendo dominada pela volatilização da água.

Na argila pura BN, esta perda representou um total em massa de 11%. Dentre as amostras de argilas modificadas pelo agente funcionalizador organossilano MPTS e Ag, todas apresentaram redução significativa deste evento, indicando a menor quantidade de água nas argilas modificadas. Todas as amostras funcionalizadas apresentaram perda de massa na faixa de temperatura entre 200 °C e 400 °C seguida por uma perda mais gradual entre 400 °C e 500 °C. Esses eventos podem estar associados à decomposição da molécula de silano presente na argila. O primeiro evento foi atribuído à molécula de silano mais fracamente ligada (pico no DTG em cerca de 220 °C). O segundo foi atribuído a moléculas ligadas fortemente na superfície externa e nas bordas (DTG pico a aproximadamente 340 °C), enquanto que o último (DTG pico de cerca de 500 °C) foi atribuído a moléculas ligadas fortemente no espaço interlamelar ou degradação da fração inorgânica, com o rompimento da ligação Si-O-Si. Deste modo, pode-se assumir que em temperaturas mais elevadas (> 700 °C), há uma perda de massa misto devido à decomposição orgânica e desidroxilação da folha de argila.

Tabela 7-Valores de perda de massa por termogravimetria das amostras de bentonita pura (BN) e modificadas BN-SH-Ag001; BN-SH-Ag01 e BN-SH-Ag1.

| Amostras | | $\Delta T/^{\circ}C$ | | |
|--------------|--------------|----------------------|---------|---------|
| | | 30-200 | 200-500 | 200-950 |
| BN | $\Delta m\%$ | 10,6 | 2,3 | 5,0 |
| BN-SH | | 6,0 | 13,9 | 17,7 |
| BN-SH-Ag0,01 | | 4,4 | 5,4 | 9,4 |
| BN-SH-Ag0,1 | | 4,9 | 9,4 | 13,9 |
| BN-SH-Ag1 | | 5,3 | 13,7 | 18,1 |

Em temperaturas entre 200 °C e 500 °C houve o processo de decomposição dos alcoxissilanos. A fração de perda de massa envolvida nesta etapa foi determinada com o intuito de avaliar o grau de modificação das argilas pelos silanos. Uma maior perda de massa pode significar um maior grau de silano presente na argila.

Observa-se que a quantidade de silano na argila aumenta com a concentração das NPs/Ag, sendo que a amostra funcionalizada com maior concentração de prata apresenta porcentagem de silano enxertado na argila próxima da BN-SH sem a presença de NPs/Ag. Desconsiderando a perda de água, observa-se um ganho de massa nas amostras funcionalizadas com nanopartículas de prata nas amostras BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag0,01, quando comparada a amostra de bentonita funcionalizada com MPTS sem a presença de prata (BN-SH). Os resultados obtidos na calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentados na Figura 19, onde é ilustrado a variação do Fluxo de Calor (mW/°C) com o aumento da Temperatura (°C).

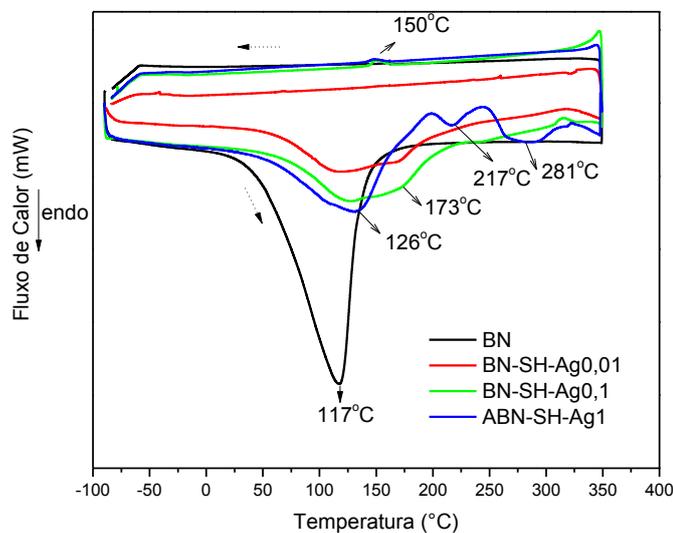


Figura 19-Curvas de DSC das amostras de bentonita pura (BN) e amostras funcionalizadas com MPTS e Ag (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1).

As curvas de DSC da amostra BN exibem um único evento endotérmico ocorrendo em uma faixa de temperatura de 15 ° a 180 °C com a temperatura de transição vítrea, em aproximadamente 117 °C, resultante da desidratação desta argila e perda de voláteis. Nas amostras funcionalizadas com Ag, observa-se um pico mais largo deslocado para maiores temperaturas. Nas amostras BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1, observa-se dois eventos endotérmicos nas temperaturas 126 °C e 173 °C e, para amostra BN-SH-Ag1, nota-se apenas um pico em 125 °C. No entanto, essa amostra apresenta outros picos em 217 °C e 281 °C, não observados nas demais amostras. A perda de água e voláteis na amostra BN, ocorrida em uma faixa de temperatura maior que nas demais amostras, pode indicar que a adição de prata melhora a afinidade da amostra BN com estas substâncias. No resfriamento observa-

se picos exotérmicos para as amostras BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1 na temperatura de cristalização em 150 °C

3.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 20 estão apresentadas as curvas de espectroscopias na região do infravermelho para as amostras de argila pura (BN) e modificadas com MPTS e Ag nas diferentes concentrações molares de AgNO_3 (BN-SH-Ag0,01; BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1). A absorção em aproximadamente 3650 cm^{-1} é típica de argilas montmorilonita e está relacionada com a vibração do grupo νOH estruturais localizados entre as camadas octaédricas e tetraédricas da argila (Júnior, 2006).

Essas argilas apresentam duas bandas devido a presença de água fisissorvidas, νOH e δOH , localizadas em 3380 e 1635 cm^{-1} respectivamente. Na região de menor energia, o espectro mostra uma banda larga na faixa de 985 a 1200 cm^{-1} com máximo em 1100 cm^{-1} , associada as vibrações $\nu\text{Si-O}$ e $\delta\text{Si-O-Si}$ e outra banda em 916 cm^{-1} referente a vibração AlAlOH .

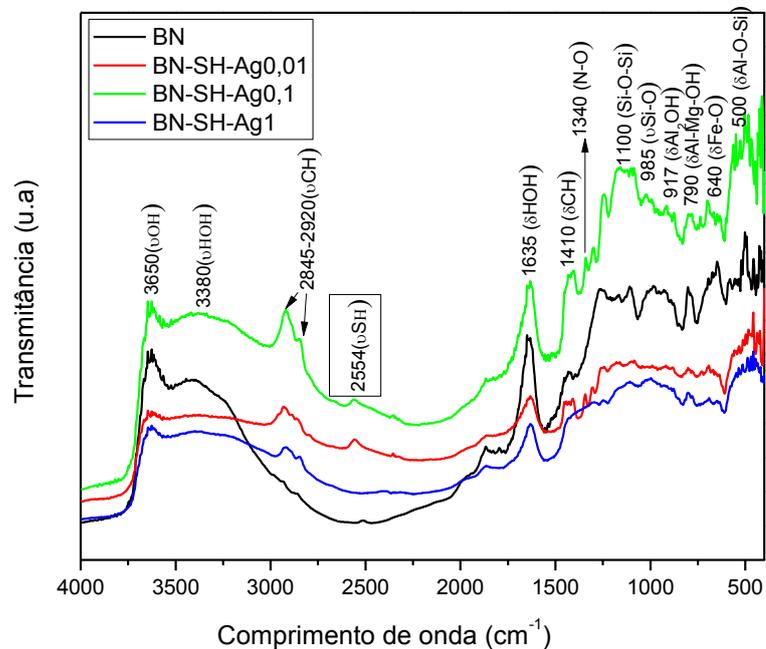


Figura 20-Curva de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT) das amostras de bentonita pura (BN) e amostras funcionalizadas com MPTS e Ag (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1)

As bandas em 520 e 470 cm^{-1} se referem a $\delta\text{Si-O-Al}$ (Al octaédrico) e $\delta\text{Si-O-Si}$, respectivamente. As bandas presentes entre 3000 e 2800 cm^{-1} é resultado dos modos vibracionais do grupamento Si-O-C dos alcoxilanos, devido ao estiramento das ligações C-H; e na região entre 1070 - 1100 cm^{-1} , decorrentes do estiramento e da deformação da ligação Si-O.

A pequena intensidade da banda localizada em 2500 cm^{-1} associada a vibração S-H para as amostras BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag0,01 e a ausência dessa banda para a amostra BN-SH-Ag1 sugere que a prata esta complexando com o grupo tiol. É importante enfatizar que o grupo tiol imobilizados na estrutura da argila são muito estáveis (GUIMARÃES, 2007).

A banda localizada em 1340 cm^{-1} está associada à banda de vibração de $-\text{NO}_3$ (RIVERA-GARZA et al., 2000). Esta banda está presente em baixa intensidade nas amostras BN-SH-Ag01 e BN-SH-Ag001 e não é observada na amostra BN-SH-Ag1, sendo mais um indicativo que a Ag está intercalada na região interlamelar das amostras modificadas da bentonita (BN). Os testes indicam que a ligação S-H desaparece nas amostras BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1 (Figura 20), indicando que nestas amostras pode ter ocorrido funcionalização com MPTS e Ag, tendo o metal ligado ao enxofre na forma de S-Ag.

3.1.4. Espectroscopia UV-Visível

O espectro de absorção no UV-vis das amostras de argila pura (BN) e argilas funcionalizadas com MPTS e Ag, estão apresentados na Figura 21. Nota-se que na região próxima a 250 nm, encontra-se uma banda característica da argila pura (BN). Verifica-se que, após a inserção da prata, esta região desaparece nas amostras modificadas.

Os picos referentes aos íons prata em solução encontram-se no comprimento de onda em 197 nm e foi observado para as amostras funcionalizadas em solução e AgNO_3 , caracterizando a presença de íons de prata nas amostras funcionalizadas. Observa-se que com o aumento da concentração de prata, as intensidades dos picos aumentam, o que indica o incremento do número total de partículas na solução (DARROUDI et al., 2009).

Segundo Mulvaney, a região do espectro eletromagnético mais próxima à transição da visível para a ultravioleta é a de 400 nm, pois nesta região, a interação de nanopartículas de prata é intensa.

Na região próxima a 250 nm, encontra-se uma banda característica da bentonita pura BN (Figura 21). Verifica-se que, após a inserção da prata, esta região desaparece nas amostras modificadas. Observa-se também que todas as amostras funcionalizadas apresentam bandas semelhantes entre 300 nm e 600 nm, sendo que a amostra BN-SH-Ag1 apresenta banda aproximada à solução de AgNO_3 utilizada como referência, indicando a presença de prata (Figura 21).

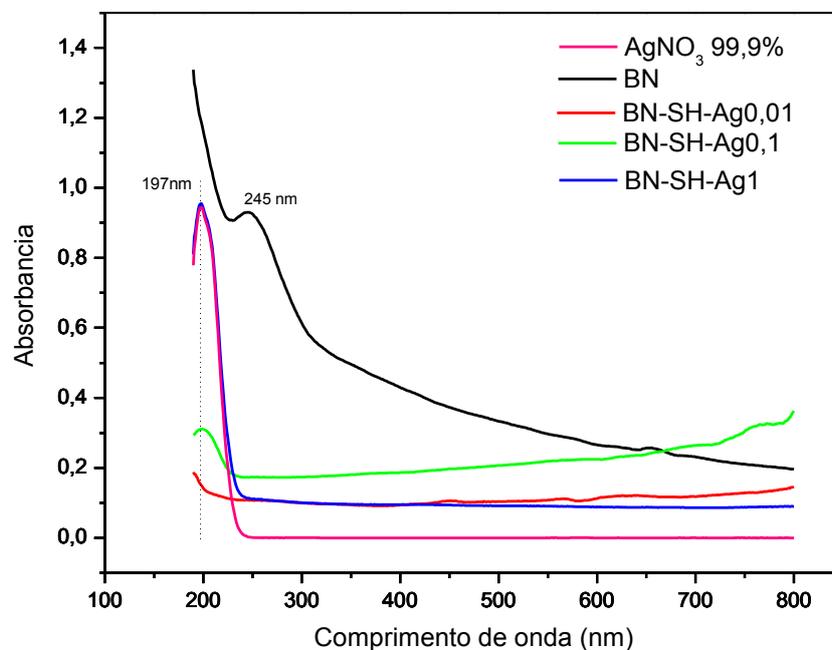


Figura 21-Espectrofotometria UV-visível das amostras de bentonita pura (BN) e amostras funcionalizadas com MPTS e Ag (BN-SH-Ag0,01, BN-SH-Ag0,1 e BN-SH-Ag1) dispersas em solução aquosa, comparadas com solução de AgNO_3 .

3.1.5. Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

As amostras foram recobertas com filme de carbono por evaporação para uma maior condução dos elétrons e melhor resolução das imagens. Vale lembrar, que as argilas lamelares podem ser descritas por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço:

- i. A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura 10 \AA e de diâmetro 1 e $2 \mu\text{m}$;
- ii. A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares e;
- iii. A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em clusters.

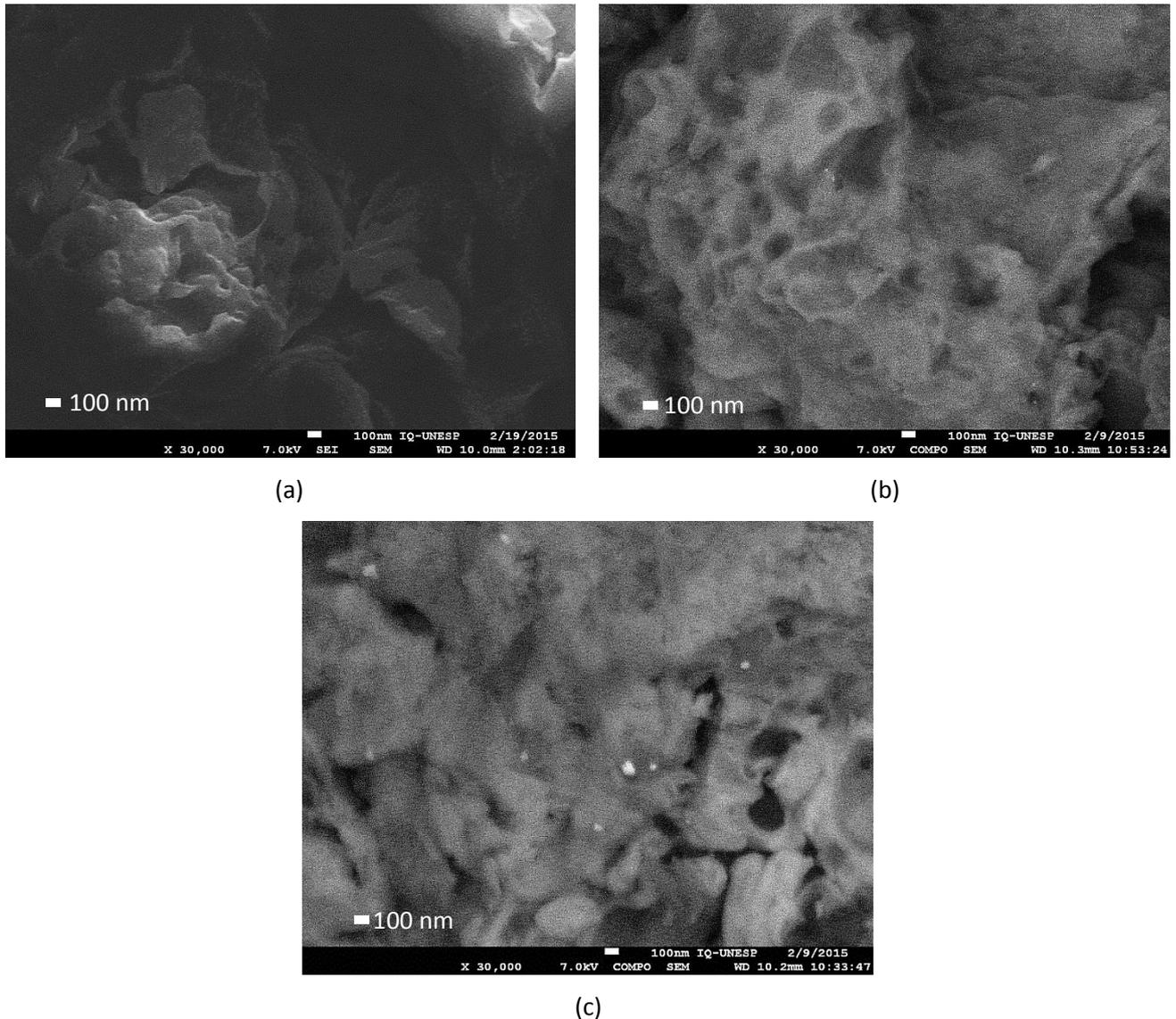


Figura 22-Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra (a) BN-SH-Ag0,01 30.000x; (b) amostra BN-SH-Ag0,1 30.000x e (c) amostra BN-SH-Ag1 30.000 x.

Baseado nas imagens e no EDS (Figuras 22 e 23), pode-se afirmar que foram observadas nanopartículas de prata apenas na amostra BN-SH-Ag1 (Figura 22 c). As imagens das amostras de BN-SH-Ag0,01 (Figura 22 a) e BN-SH-Ag0,1 (Figura 22 b) não apresentaram NPs/Ag.

Na Figura 22 c, notam-se partículas de distintos tamanhos, mesmo na barra de escala de 100 nm, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregulares. Nota-se também, em todas as imagens, distintas fases quando comparado à argila pura matriz, onde a morfologia lamelar dos espaços interlamelares é bem definida. Para a amostra modificada BN-SH-Ag1 (Figura 22 c), observam-se pontos claros, que baseado no espectro EDS (Figura 23), pode-se afirmar que são NPs/Ag.

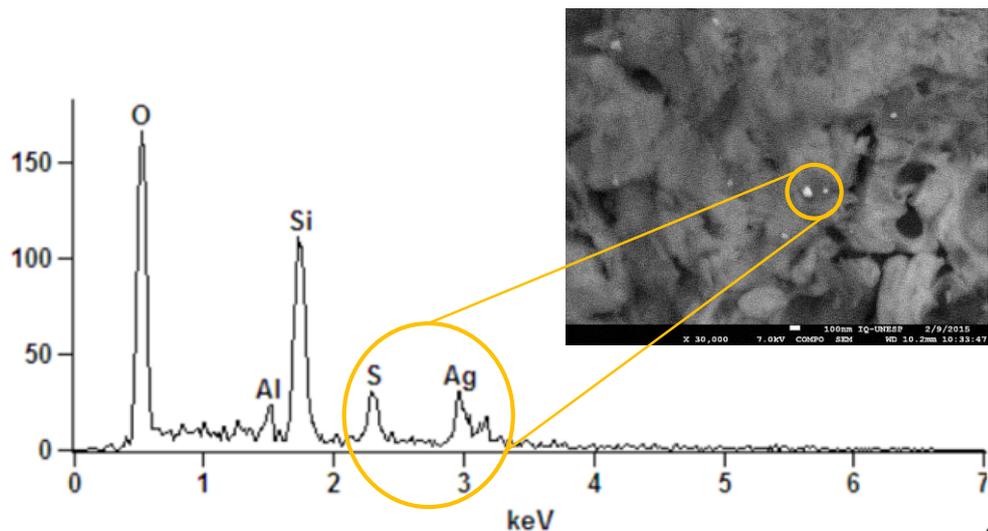


Figura 23-Espectro de EDS das partículas presentes na amostra BN-SHAg1.

3.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) de nanopartículas de prata crescidas na superfície da montmorillonita (Amostra BN-SH-Ag1), junto com a sua Transformada Rápida de Fourier (FFT) estão na Figura 24.

O tamanho das nanopartículas estimada pelas imagens de TEM variam de 3 nm até 17 nm. As análises das imagens mostraram que a NPs de Ag apresentam estrutura cúbica com distâncias d de espaçamento próximas a 0,232 nm, 0,236 e 0,208 nm que são similares aos planos correspondentes (1,1,-1), (1, -1, -1) e (0, 2, 0) da prata metálica orientada no eixo de zona [1,0,1] (Figura 24 a). Esses valores são muito próximo dos encontrados por Magaña (MAGAÑA et al, 2008). Esses autores estudaram a atividade antibacteriana da MMT submetida a diferentes tratamentos térmicos (calcinação a 550 °C a 3h; moagem durante 300s) modificada com prata.

As nanopartículas de prata mostram defeitos, especialmente defeitos planares (Figura 24b, c). Esses defeitos podem sugerir que as nanopartículas de Ag estão na superfície da argila. As partículas também são compostas por prata cristalina e amorfa. Essas mesmas características e tamanho das nanopartículas foram observadas nos trabalhos de Praus (PRAUS et al, 2009). Nesse estudo, a montmorillonita rica em sódio (MMT) foi intercalada com cátions prata, os quais foram subsequentemente reduzidos com formaldeído ou boroidreto de sódio.

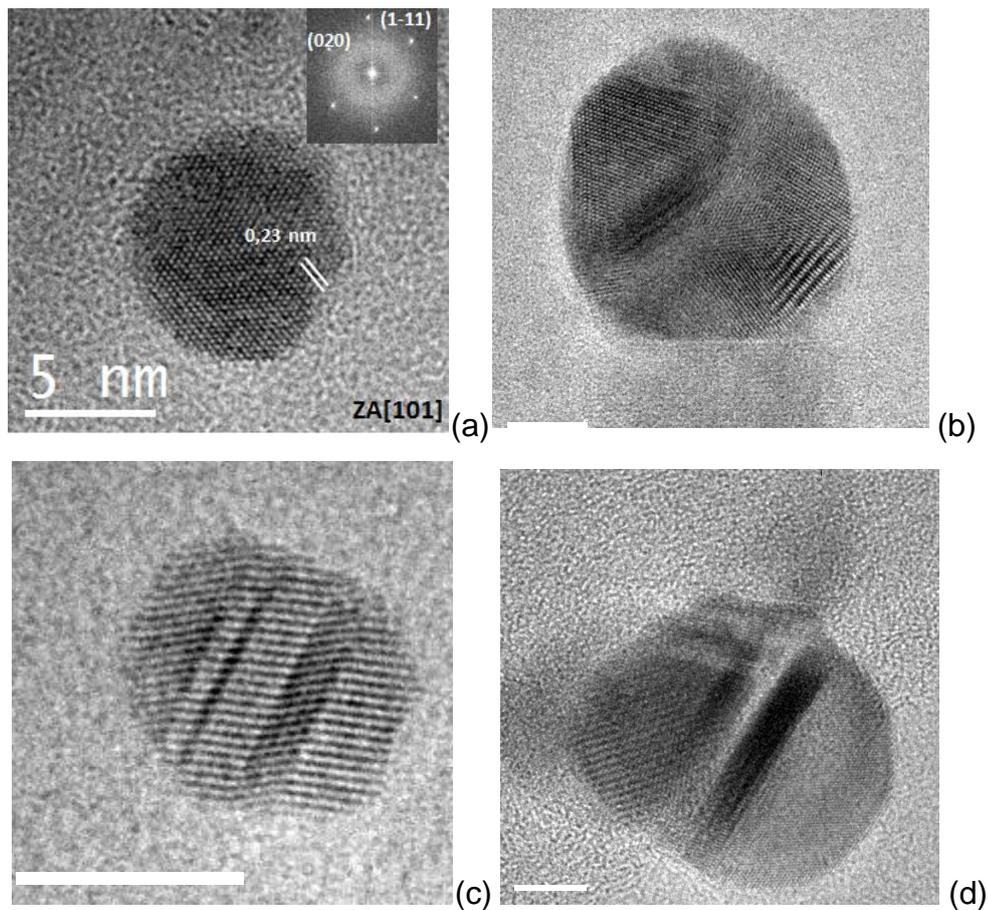


Figura 24-Imagens de HRTEM de NPs de prata presentes na amostra BN-SH-Ag1 (a) Imagem orientada no eixo de zona [101] com a sua FFT; (b,c) Defeitos presentes nas NPs; (d) NPs com prata amorfa e cristalina.

Não foi observada a presença de NPs de prata para as amostras BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1. Assim, foi possível a obtenção de nanopartículas de prata na bentonita Sódica pura funcionalizada com MPTS e Ag, utilizando $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de AgNO_3 sem o uso de agentes redutores ou utilização de altas temperaturas na síntese.

3.2. Teste da capacidade de inibição do processo de biocorrosão

Para testar a capacidade de inibição do processo de biocorrosão dos materiais modificados, amostras de bentonita pura (BN) e de bentonita funcionalizadas com MPTS e Ag foram misturadas a um meio rico em Fe^{2+} , com objetivo de verificar se o processo de biocorrosão seria inibido por amostras com prata e NPs/Ag. Nesse método de medida da oxidação de Fe^{2+} , o reagente 1,10-Fenantrolina forma um complexo com ferro, indicando se a quantidade de íon Fe^{2+} está diminuindo, o que provaria que a oxidação não está sendo inibida (Figura 25).

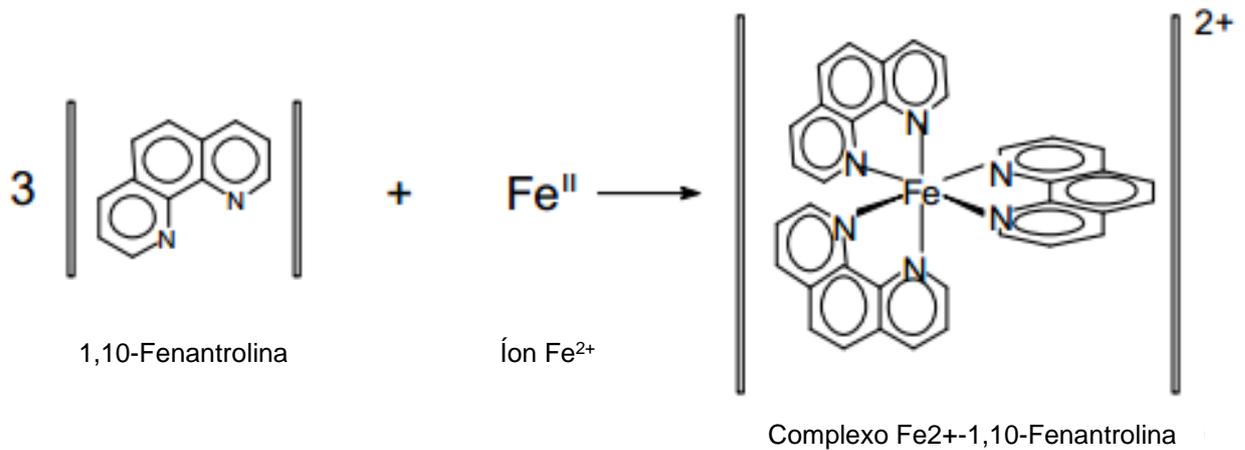


Figura 25-Reção de formação do complexo laranja-avermelhado Fe^{2+} -1,10-Fenantrolina.

Após 10 horas de teste, foi observado baixa capacidade de inibição, visto que a concentração de Fe^{2+} foi reduzida em todas as amostras testadas. No mesmo período, observa-se que o decaimento da concentração de Fe^{2+} se manteve para as amostras BN; BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1, sendo que para amostra de bentonita sem adição de prata e sem NPs/Ag, apresentou decaimento agudo (Figura 26).

Para a amostra BN-SH-Ag1 o decaimento de Fe^{2+} se manteve estável de, aproximadamente, 11 horas até o final do experimento (Figura 26), apresentando valor próximo ao da solução controle.

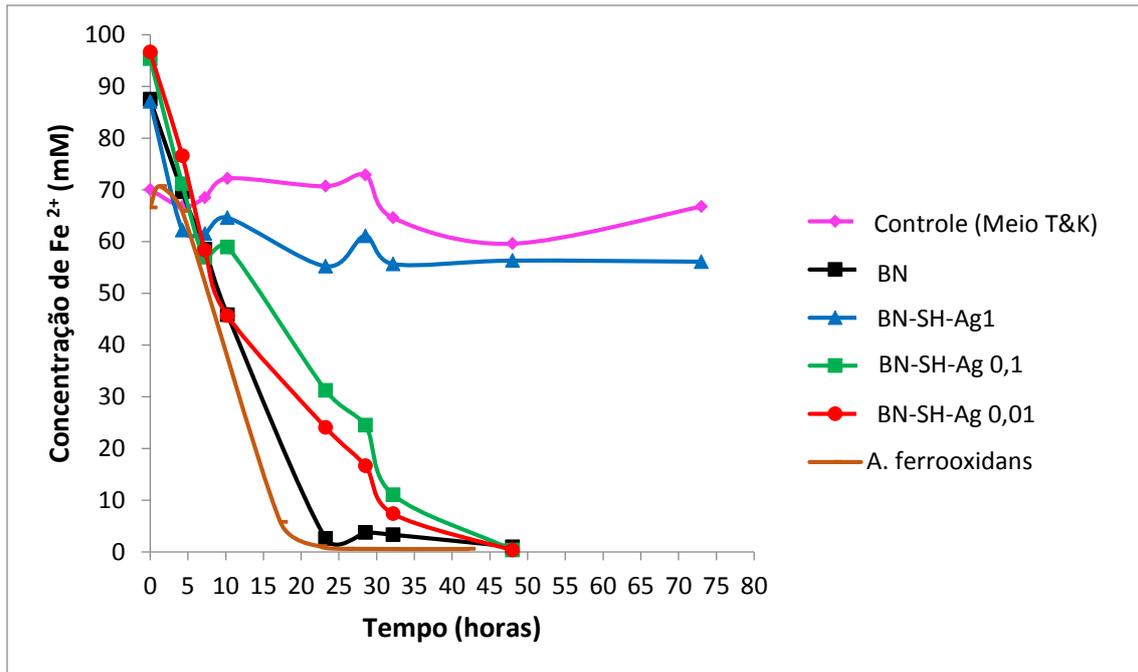


Figura 26-Medida da concentração de Fe^{2+} oxidado por unidade de tempo (h).

Ao longo de quase 80 horas de testes, verificou-se que dos três materiais modificados, a amostra BN-SH-Ag1, sintetizada com $V = 1 \text{ mL}$ de MPTMS e $[] = 1 \text{ mol/L}$ de AgNO_3 , teve melhor ação inibidora contra a capacidade de oxidação da ferrobactéria na oxidação de íons Fe^{2+} . As outras 2 amostras testadas, cujos materiais foram sintetizados com concentrações inferiores a 1 mol/L de AgNO_3 , não acompanharam a tendência da amostra de 1 mol/L , demonstrando menor capacidade frente a biocorrosão provocada pela ferrobactéria. Vale citar, que a amostra de bentonita pura (BN), quando adicionada a solução contendo a ferrobactéria inoculada, não apresentou efeito algum contra biocorrosão, onde todos os íons Fe^{2+} foram oxidados pouco menos de 50 horas após o início do teste.

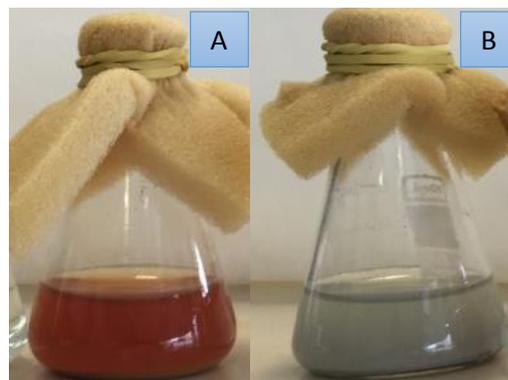


Figura 27-Comparativo entre amostra BN, totalmente oxidada (A) e amostra modificada BN-SH-Ag1, que inibiu a oxidação de íons Fe^{2+} (B).

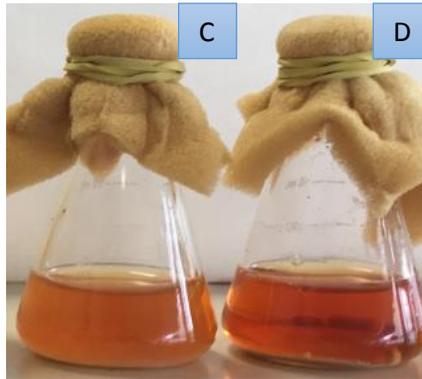


Figura 28-Amostras BN-SH-Ag0,1 (C) e BN-SH-Ag0,01 (D), oxidadas e com menor efeito inibidor.

Baseado nos resultados das caracterizações estruturais, químicas e térmicas das amostras híbridas, a reação geral proposta para funcionalização da argila com MPTS e Ag está demonstrada na Figura 29, cujo objetivo é imobilizar moléculas de organossilano entre a estrutura da bentonita e a prata. A inserção do composto ocorre pela interação entre o radical alcoxi (-OCH₃) e hidroxilas superficiais da bentonita, formando ligação química de forte caráter covalente. Na outra extremidade, tem-se a prata, agora ligada ao enxofre (S-Ag), com ligação também resistente. A reação foi realizada em meio de tolueno, garantindo o controle de processos de hidrólise, inibindo a formação de oligômeros siloxanos e silanização em múltiplas camadas.

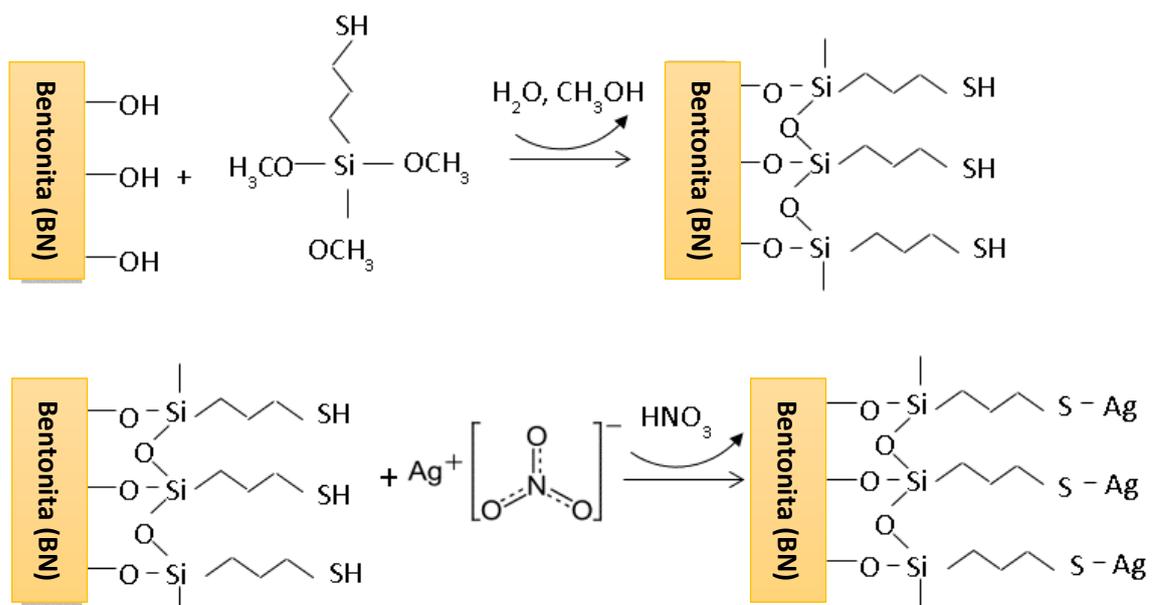


Figura 29-Esquema de reações químicas para funcionalização da bentonita com MPTS e Ag.

Para as amostras com menores concentrações de prata (BN-SH-Ag 0,1 e BN-SH-Ag 0,01) não há formação de NPs/Ag na superfície da argila. Os resultados indicam que o organossilano e íons de prata estão intercalados entre as camadas da bentonita (Figura 30 a, b). Com relação a amostra com maior concentração de prata, além da intercalação de íons prata e organossilano entre as camadas da argila, também há a formação de NPs/Ag na superfície da bentonita (Figura 30 c). Essa evidência é muito importante, pois segundo a literatura, a formação de NPs melhoram a capacidade de inibição contra ferrobactérias, garantindo efeito antimicrobiano (MAGAÑA et al, 2008). No teste, foi evidente que a amostra BN-SH-Ag1 foi a que sustentou a curva formada pela relação Fe^{2+} (mM/horas) durante a exposição da amostra às bactérias. O mesmo não ocorreu com as amostras BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1, com menor capacidade de inibição a biocorrosão.

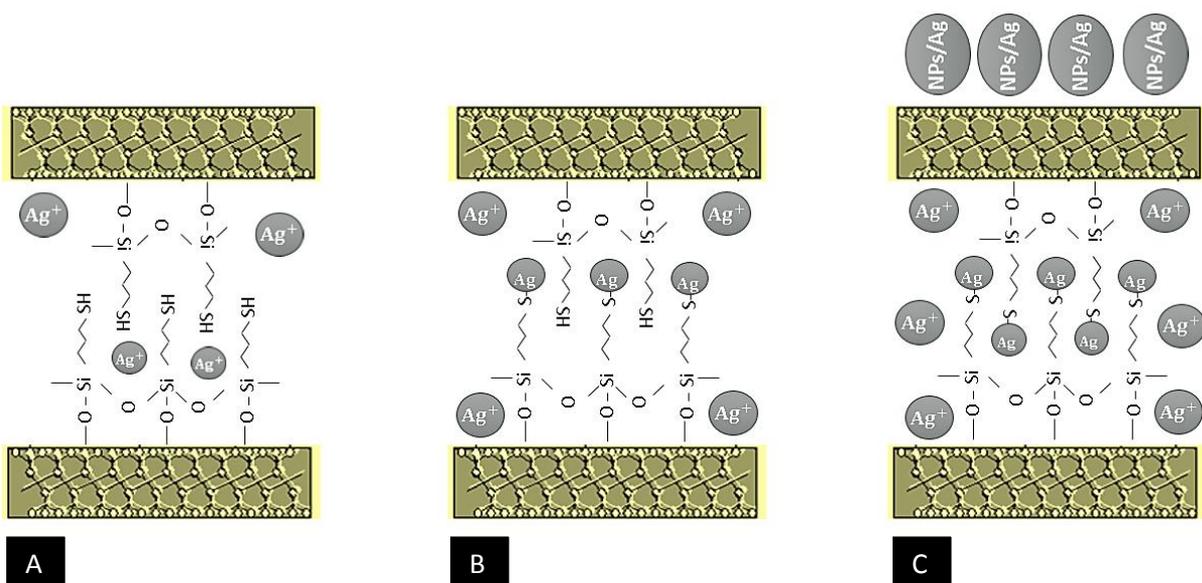


Figura 30-Esquema da funcionalização da bentonita com MPTS e Ag (a) amostra BN-SH-Ag0,01; (b) amostra BN-SH-Ag0,1; (c) amostra BN-SH-Ag1.

4. CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações térmicas, químicas e estruturais indicam que a rota de modificação proposta permitiu a funcionalização da estrutura interlamelar da bentonita, formando materiais híbridos com íons prata, intercalados às regiões interlamelares por adsorção (amostras BN-SH-Ag0,01 e BN-SH-Ag0,1), como também nanopartículas de prata na superfície da amostra BN-SH-Ag1, que foi o material funcionalizado com maior teor de prata e que apresentou maior capacidade de inibição a biocorrosão promovida pela ação de bactérias oxidantes de ferro.

Os materiais funcionalizados com organossilano, que agiu como agente modificador, bem como ponto de ligação entre a bentonita e a prata, não apresentaram indícios de esfoliação de sua estrutura base, o que garante sua característica como fluido de perfuração, permitindo sua aplicabilidade na perfuração de poços tubulares profundos para captação de água.

Em todas as amostras há intercalação do organossilano e íons prata nas camadas da bentonita, enquanto que na amostra BN-SH-Ag1, com maior teor de prata, há formação de nanopartículas de prata na superfície da bentonita, o que justifica o potencial inibidor dessa argila modificada frente a ação corrosiva da ferrobactéria *Thiobacillus ferrooxidans*.

5. PERSPECTIVAS

- Funcionalizar a bentonita utilizando organossilanos de estruturas semelhantes e investigar se o material híbrido também pode ser utilizado como fluido de perfuração;
- Investigar a ação do material híbrido estudado no campo de exploração de petróleo, setor exposto a ação da biocorrosão por distintos agentes;
- Associar prata a outros metais para potencializar o efeito inibidor de biocorrosão das amostras modificadas frente a ação de ferrobactérias;
- Estudar as variáveis que provocam a liberação de íons Ag^+ e NPs/Ag de prata da estrutura do material híbrido para o meio.

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O. et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1619-1627, Aug. 2003.
- ALBDIRY, M. T.; YOUSIF, B. F. Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes. **Materials & Design**, v. 48, p. 68-76, June 2013.
- ALKAN, M.; TEKIN, G.; NAMLI, H. FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p.75-83, Sept. 2005.
- AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Bentonite/polymer compound development to application in drilling fluids - part 2. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 209-219, jan. 2008.
- BARUD, H. S. et al. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 515-518, May 2008.
- BEVILAQUA, D. **Estudo da interação do Thiobacillus ferrooxidans com calcopirita (CuFeS₂) e bornita (Cu₅FeS₄)**. 2003. 113 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W.; RAY, P. **Polymer grafting and crosslinking**. New Jersey: Wiley, 2008. 342 p.
- CARDOSO, B. F. C. et al. Poços tubulares construídos no Brasil. **Águas Subterrâneas**, 2008. Suplemento. Congresso brasileiro de Águas Subterrâneas, 15. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23806>>. Acesso em: 20 jan. 2015.
- CARVALHO, H. W. P. de. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos**: um estudo da ordem local e a média distância. 2012. 318 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- CELIS, R.; HERMASÍN, M. C.; CORNEJO, J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. **Environmental Science Technology**, v. 34, p.4593-4599, Sept. 2000.
- CHEN, L.; JIA, R. B.; LI, L. Bacterial community of iron tubercles from a drinking water distribution system and its occurrence in stagnant tap water. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, v. 15, n. 7, p. 1332-1340, Apr. 2013.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SOUZA, H. de. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, July 2007.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluid**. 6th ed. Houston: Gulf Professional Publ., 1988. 720 p.

DARROUDI, M. et al. Synthesis and characterization of silver/clay nanocomposites by chemical reduction method. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p.1909-1914, Sept. 2009.

DE, G. C.; OLIVER, D. J.; PESIC, B. M. Effect of silver on the ferrous iron oxidizing ability of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Hydrometallurgy**, v. 41, n. 2, p. 211-229, June 1996.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, set. 2004.

FONSECA, M. G.; AIROLD, C. Mercaptopropyl magnesium phyllosilicate – thermodynamic data on the interaction with divalent cations in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, v. 359, p. 1-9, Aug. 2000.

GUIMARÃES, A. de M. F. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados à partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

GUIMARÃES, A. de M. F. CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3/4, p. 410-414, Jan. 2009.

HIRATA, R. et al. Guarani aquifer system exploitation in Araraquara. **Geologia USP. Série Científica**, v. 12, n. 2, p. 115-127, ago. 2012.

HUECK-VAN DER PLAS, E. H. The microbiological deterioration of porous building materials. **International Biodeterioration Bulletin**, v. 4, n. 1, p. 11-28, May 1968.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, Sept. 1999.

LI, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4591-4602, Nov. 2008.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**: 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 989 p.

MAGAÑA, S. M. et al. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, n. 1/2, p. 192-199, Feb. 2008.

MALACHOVÁ, K. et al. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 642-645, Oct. 2011.

MIGNONI, M. L. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

NECULA, B. S. et al. In vitro cytotoxicity evaluation of porous TiO₂-Ag antibacterial coatings for human fetal osteoblasts. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 4191-4197, Nov. 2012.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. R. de. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. 2006. 173 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.

OYA, A. et al. An antimicrobial and antifungal agent derived from montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 135-142, Sept. 1991.

PATAKFALVI, R.; OSZKÓ, A.; DÉKÁNY, I. Synthesis and characterization of silvernanoparticle/kaolinite composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, p. 45-54, June 2003.

PESSANHA, N. F. N. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos prata/argila organofílica**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PICANÇO, F. E. L.; LOPES, E. C. S.; SOUZA, E. L. de. Fatores responsáveis pela ocorrência de ferro em águas subterrâneas da região metropolitana de Belém/PA. **Águas Subterrâneas**, 2002. Suplemento. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22823/14983>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, M. Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1351-1357, jan. 2009.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALÁŠKOVÁ, M. Study of silver adsorption on montmorillonite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 549-556, dez. 2008.

ROMANZINI, D. **Efeito da organossilanização de argilas montmorilonita (Mt) nas propriedades de nanocompósitos Mt/poliéster e Mt/poliéster/fibra de vidro moldados por RTM**. 2016. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ROSÁRIO, J. de A. do. **Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata**. 2010. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ROY, R. A.; ROY, R. Diphasis xerogels: ceramic-metal composites. **Materials Research Bulletin**, v. 19, n. 2, p. 169-177, Feb.1984.

SAYILKAN, H. et al. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4- nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 530-538, July 2004.

SHAH, K. J. et al. Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. **Polymer**, v. 97, p. 525-532, Aug. 2016.

SOUZA, D. A. F. et al. Modelagem computacional da prisão diferencial da coluna de perfuração em poços não convencionais. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL NA ENGENHARIA, 4., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2003. Disponível em: <<http://www.nacad.ufrj.br/~rnelias/papers/softec2003.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2014.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number and comparison ¹⁴CO₂-fixation and iron oxidation as measures of growth. **Archiv fur Mikrobiologie**, v. 88, n. 4, p. 285-298, Aug.1973.

VALÁŠKOVÁ, M. et al. Silver nanoparticles/montmorillonite composites prepared using nitrating reagent at water and glycerol. **Journal Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 3050-3058, June 2008.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 148 p.