

FILIPPE CORRÊA GUIZELLINI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BACTERICIDA À BASE DE
CAULINITA-Ag PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani
Coorientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto
Ribeiro

ARARAQUARA

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

G969s Guizellini, Filipe Corrêa
Síntese e caracterização de compósito bactericida à base
de caulinita-Ag para tratamento de água / Filipe Corrêa
Guizellini. – Araraquara : [s.n.], 2020
118 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Fernando Luis Ferttonani

Coorientador: Clóvis Augusto Ribeiro

1. Minerais de argila. 2. Antibacterianos. 3. Raios X-
Difração. 4. Método Rietveld. 5. Análise térmica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO BACTERICIDA À BASE DE CAULINITA-Ag PARA TRATAMENTO DE ÁGUA"

AUTOR: FILIPE CORRÊA GUIZELLINI

ORIENTADOR: FERNANDO LUIS FERTONANI

COORIENTADOR: CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. FERNANDO LUIS FERTONANI

Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto


Prof. Dr. JOSÉ RICARDO TURQUETTI

Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Capivari


Prof.^a Dr.^a MARISA SPIRANDELI CRESPI

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

VIDEOCONFERÊNCIA
Prof.^a Dr.^a LUCILDES PITA MERCURI

Departamento de Química / Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP - Diadema


Prof. Dr. MANUEL JOSÉ DE MATOS

Departamento de Engenharia Química / Instituto Superior de Engenharia de Lisboa - ISEL - Lisboa - Portugal

Araraquara, 20 de março de 2020

DADOS CURRICULARES (2015-2020)

1. Formação Acadêmica

Ano	Título	Instituição
2009-2012	Graduação – Bacharel em Química Ambiental	UNESP – IBILCE, São José do Rio Preto-SP, Brasil
2013-2015	Mestrado em Química	UEL – Londrina-PR, Brasil
2015-Atual	Doutorado em Química	UNESP – Instituto de Química, Araraquara-SP, Brasil

2. Histórico profissional

a. Acadêmico

- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil – Instituto de Química, IQ – Campus Araraquara
 - (2015-Atual): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Discente – Pós-graduação (doutorado), Carga horária: 40.
- Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina-PR, Brasil
 - (2013-2015): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Discente – Pós-graduação (mestrado), Carga horária: 40.
- Instituto Agrônomo do Paraná, IAPAR, Londrina-PR, Brasil
 - (2014-2015): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Discente – Pós-graduação (mestrado), Carga horária: 40. Atividades: Pesquisa e Desenvolvimento.
- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil – Instituto de Química, IQ – Campus Araraquara
 - (2017-2017): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Estagiário Docente Supervisionado (Bolsista Didático), Carga horária total: 120, Disciplinas ministradas: Química Geral (933SF – Turma Bel./Lic. Física) e Termodinâmica II (960SEA – Engenharia de Alimentos).
 - (2010-2011): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Discente – graduação (iniciação científica), Carga horária: 20.
- Ministério da Educação, MEC, Brasil – Programa de Educação Tutorial, PET Química Ambiental, UNESP, São José do Rio Preto-SP
 - (2011-2012): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Bolsista, Carga horária: 20. Atividades: Pesquisa, Ensino e Extensão em Química, Química Ambiental e Educação.
- Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, Brasil
 - (2014-2022): Vínculo: Membro, Enquadramento Funcional: Auxiliar do Conselho Diretor – Representante Instituição de Ensino e Pesquisa, Carga horária: 1
- Associação de Ex-alunos dos Cursos de Graduação em Química e Pós-graduação em Química – AEAQA, UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil
 - (2011-2012): Vínculo: Membro. Enquadramento Funcional: Fundador e Conselheiro, Carga horária: 1
- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil
 - (2010-2011): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Iniciação Científica - PIBITI, Carga horária: 20, Regime: Dedicção exclusiva. Bolsa ID: 19492 (2011); 14290 (2010). Período: fevereiro /2010 a janeiro/2011

- Centro Acadêmico Laerte Miola – CAQUA, UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil
 - (2010-2011): Vínculo: outro. Enquadramento Funcional: Vice-Presidente, Carga horária: 1
- Fórum Internacional de Metrologia e Examinologia em Química – ForMEQ
 - (2019-atual): Vínculo: Membro, Enquadramento Funcional: Comissão Organizadora eventos, Carga horária: 1
- Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Campus Araras, Araras-SP, Brasil
 - (2017-2017): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Docente convidado, Carga horária: 2.

b. Projetos de Pesquisa

- (2015-Atual): Compósito de argila-prata como filtro antimicrobiano. Alunos envolvidos: Graduação: (1); Doutorado acadêmico: (1); Pesquisadores (6). Financiador: Cerâmica Stéfani.
- (2013-2015): Modelagem de arquitetura de cafeeiros arábica acoplada com funções fisiológicas em dois regimes hídricos e os seus impactos na composição química e qualidade de produto. Alunos envolvidos: Graduação (3); Mestrado acadêmico (3); Doutorado (2); Pesquisadores (3). Financiador: Convenio de cooperação Técnica e Financeira Embrapa e a Universidade Estadual de Londrina SICONV.
- (2010-Atual): Metrologia em Química: Validação e cálculo de incerteza de Métodos Analíticos. Alunos envolvidos: Graduação (3); Mestrado acadêmico (1); Doutorado (2); Pós-Doutorado (1); Pesquisadores (6). Financiador: Espaço Magistral e SPR Consultoria Metrológica
- (2016-Atual): Análise exploratória e otimização de propriedades físico-químicas de material argilomineral na fabricação de filtro de barro. Alunos envolvidos: Graduação: (3); Doutorado acadêmico: (1); Pesquisadores (6). Financiador: Cerâmica Stéfani.
- (2014-2019): Desenvolvimento e caracterização de solução tamponante de referência para a medição de pH 4,0 a 25° C do líquido de cobertura acidificado de palmito em conserva. Alunos envolvidos: Graduação: (3); Especialização: (1); Doutorado acadêmico: (1); Pesquisadores (3). Financiador: Espaço Magistral e convênio com Instituto Adolfo Lutz de São José do Rio Preto-SP.

c. Corporativo

- (2015-Atual): SPR Consultoria Metrológica. Vínculo: Cofundador. Enquadramento funcional: Consultor. Carga horária: 40 h
- (2016-2018): Cerâmica Stéfani. Vínculo: Outro. Enquadramento funcional: Consultor e Assessor. Carga horária: 4 h
- (2018-atualmente): Franzin, B. T., Dadamos, T.R.L., Guizellini, F.C., Damaceno, A. J. **Consultoria sistema de gestão da Qualidade para laboratório de Calibração, ISO 17025.** Tecnik's do Brasil Equipamentos Hospitalares e Laboratoriais Eireli – ME. Vínculo: Outro. Enquadramento funcional: Consultor, assessor e palestrante. Carga horária: 4 h.

3. Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados:

- **PUBLICADO** – **Periódico:** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **Autores:** Bruno T. Franzin; Caroline P. Lupi; Lucas A. Martins; Filipe C.

Guizzellini; Cecilia Cristina M. dos Santos; Iêda Ap. Pastre; Fernando L. Fertonani. **Título:** Thermal and electrochemical studies of Fe(III) organophilic montmorillonite. **DOI:** 10.1007/s10973-017-6327-z. **Publicado em:** 2018.

- **PUBLICADO – Periódico:** Food Research International. **Autores:** Filipe C. Guizzellini; Gustavo G. Marcheafave; Miroslava Rakocevic; Roy E. Bruns; Ieda S. Scarminio; Patricia K. Soares. **Título:** PARAFAC HPLC-DAD Metabolomic Fingerprint Investigation of Reference and Crossed Coffees. **DOI:** 10.1016/j.foodres.2018.06.070. **Publicado em:** 2018.
- **PUBLICADO – Periódico:** Journal Environmental Sciences. **Autores:** Bruno T. Franzin; Filipe C. Guizzellini; Diego V. de Babos; Ossamu Hojo; Iêda Ap. Pastre; Mary Rosa R. Marchi; Fernando L. Fertonani; Cristina M. R. R. Oliveira. **Título:** Characterization of Atmospheric Aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a Medium Sized City in São Paulo State, Brazil. **DOI:** 10.1016/j.jes.2019.09.014. **Publicado em:** 2019.
- **PUBLICADO – Periódico:** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **Autores:** Filipe C. Guizzellini; Bruno T. Franzin; Matheus A. da Silva; Luciana M. Abra; Ossamu Hojo; Iêda Ap. Pastre; Clóvis A. Ribeiro; Carlos de O. Paiva-Santos; Fernando L. Fertonani. **Título:** Thermal, morphostructural and spectrometric characterization of an antibacterial kaolinite-based filter modified with silver for water treatment. **DOI:** 10.1007/s10973-020-09267-w. **Publicado em:** 2020 (ANEXO A).

4. Capítulos de livros publicados:

- BINHARDI, B. D. R.; FRANZIN, B. T.; GUIZELLINI, F. C.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Anais do VIII CBRATEC e III PAN. In: Bruno Trevizan Franzin; Marcelo Kobelnik; Fernando Luis Fertonani; Iêda Aparecida Pastre; Filipe Corrêa Guizzellini; Airton Juliano Damaceno; Bruno Della Rovere Binhardi. (Org.). INVESTIGAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA DO SISTEMA ESTRUTURADO ARGILA-8-HIDROXIQUINOLINA-Hg(II). 1ed. São Paulo - SP: ABRATEC – Prefixo Editorial: 63528, 2012, v. 8, p. 10-15. ISBN: 9788563258018.

5. Traduções Técnicas publicadas e em elaboração:

- **PUBLICADA:** Tradução do Guia Eurachem – CITAC: “**Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade**” (Edição Portuguesa - Primeira edição 2019, ISBN - 978989-8928-28-3). Disponível em: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Interpretation_with_expanded_uncertainty_2007_PT.pdf.
- **EM ELABORAÇÃO:** Tradução do Guia Eurachem – CITAC: “**Measurement uncertainty arising from sampling, 2nd edition (versão em inglês de 2019)**”.
- **EM ELABORAÇÃO:** Tradução do Guia Eurachem – CITAC: “**Setting target measurement uncertainty (versão em inglês de 2015)**”.

6. Participação em eventos científicos:

- 1º Encontro de Biomedicina do Noroeste Paulista. Parque Tecnológico de São José do Rio Preto-SP, 07 de dezembro de 2019.
- V Workshop Integrado da Graduação e Pós-Graduação em Química – Química Ambiental: Aplicação e Desafios. UNESP/ Ibilce, São José do Rio Preto-SP, 17 de setembro de 2019.

- Cerimônia de Anúncio dos Projetos selecionados nas chamadas: PIPE 1º Ciclo de 2019, PIPE–PAPPE 2018 e PIPE–PAPPE Cidades Inteligentes – Grandes Metrôpoles 2018. FAPESP, São Paulo-SP, 13 de agosto de 2019.
- 1º Workshop: Sistema de Gestão da Qualidade. Parque Tecnológico de São José do Rio Preto-SP, 13 de julho de 2019.
- 15º Congresso de Qualidade em Metrologia - Enqualab e 1º Seminário de Metrologia Legal. São Paulo. SP, outubro 2018.
- 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA – Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil.
- 57º Congresso Brasileiro de Química, Centro de Eventos da FAURGS / Gramado-RS. De 23 a 27 de outubro de 2017 no Centro de Eventos da FAURGS.
- II Workshop Internacional “Validação de Métodos ISO IEC 17025:2017”, no Instituto Biológico – São Paulo, SP, 22 de janeiro de 2018.
- III Congresso Internacional RESAG, UFMG, CDTN, Belo Horizonte, 13 a 15 de setembro de 2017.
- 2º EAU-LDRX - Encontro Anual de Usuários do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da PROPPG da UEL. 28 a 30/08/2017 no Anfiteatro Maior do CCH – UEL.
- Workshop de Análise Térmica, realizado no dia 12 de abril de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, SP.
- I Workshop Internacional “Estimativa de incerteza visando validação de métodos analíticos”, no dia 19 de outubro de 2016, no Instituto Biológico – São Paulo, SP.
- X Congresso Brasileiro e IV Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (X CBRATEC e IV CPANATEC), no período de 17 a 20 de abril de 2016, no Hotel Braston São Paulo – São Paulo, SP.
- I Workshop de Análise Térmica: Fundamentos e Aplicações UNIARA/ABRATEC, Araraquara, SP, 04 de março de 2016. (Simpósio).

7. Apresentação de trabalhos em eventos no período (demais trabalhos vide link do currículo *lattes* no item 16):

- “Apresentação do laboratório de Fotoquímica UNESP/Ibilce”. Apresentação oral no V Workshop Integrado da Graduação e Pós-Graduação em Química – Química Ambiental: Aplicação e Desafios. UNESP/ Ibilce, São José do Rio Preto-SP, 17 de setembro de 2019.
- “Síntese, modificação e caracterização de filtro à base de caulinita com íons prata para tratamento alternativo de água”. Apresentação de banner no 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA – Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil.
- “Desenvolvimento de sensor fluorimétrico para detecção de herbicida PARAQUAT em águas”. Apresentação de banner no 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA – Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil.
- “Abordagem científica na produção de jarros para contenção de água”. Apresentação de banner no 57º Congresso Brasileiro de Química, Centro de Eventos da FAURGS / Gramado-RS. De 23 a 27 de outubro de 2017 no Centro de Eventos da FAURGS.

- “Apresentação da SPR Consultoria Metrológica”. Apresentação oral no II Workshop Internacional “Validação de Métodos ISO IEC 17025:2017”, no Instituto Biológico – São Paulo, SP, 22 de janeiro de 2018.
- “Procedimento de Validação de Método Analítico para determinação de pH em condições de força iônica elevada: Determinação do pH 4,0 (25 ° C, I = 1 mol L⁻¹)” premiado como 3º melhor trabalho na categoria **Validação**. Apresentação de banner no III Congresso Internacional RESAG, UFMG, CDTN, Belo Horizonte, 13 a 15 de setembro de 2017.

8. Participação em bancas:

- Participação em Comissão Examinadora de Defesa de Monografia de Conclusão de Curso de aperfeiçoamento/especialização de Vanessa Paula Balduino, trabalho intitulado: “Determinação dos parâmetros de desempenho do método espectrofotométrico para dosagem de nitrito de sódio em embutidos”, na data de 03 de fevereiro de 2016.

9. Atividades didáticas:

- Estágio supervisionado em docência - Bolsista Didático:
 - O discente ministrou aulas como bolsista didático nas disciplinas Química Geral (933SF – Turma Bel./Lic. Física) e Termodinâmica II (960SEA – Engenharia de Alimentos) supervisionado pela Profa. Dra. Iêda Ap. Pastre do Departamento de Química e Ciências Ambientas – DQCA, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE / UNESP, Campus São José do Rio Preto, com carga horária total de 120 h., no período de março a julho de 2017.
- Extensão:
 - Ministrou aula no tema Cálculo de Incerteza em Análise Química, teoria e prática na atividade de extensão intitulada: Metrologia em Química e Qualidade na UFSCar, Dpto. de Ciências da Natureza Matemática e Educação, Campus Araras, na data de 07 de novembro de 2017.
- Estágio docência:
 - Química Analítica Qualitativa Experimental: atividade supervisionada pelo Prof. Dr. Fernando L. Fertoni e realizada durante do período letivo do 1º semestre de 2016.
 - Laboratório de Química Geral II: atividade supervisionada pelo Prof. Dr. Fernando L. Fertoni e realizada durante do período letivo do 2º semestre de 2017.
- Palestras, Minicursos e Treinamentos Ministrados:
 - “O discente e o planejamento acadêmico”, palestra com carga horária de 1 hora realizada durante o Ciclo de Palestras para Graduandos em Química, realizado pelo Grupo PET Química Ambiental, no dia de 10 de abril de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto-SP.
 - “A importância da metrologia e suas aplicações para interpretação dos certificados de calibração”. Apresentação de palestra com carga horária de 02 horas no 1º Workshop: Sistema de Gestão da Qualidade. Parque Tecnológico de São José do Rio Preto-SP, 13 de julho de 2019.
 - “Metrologia em química e qualidade: Cálculo de Incerteza de medição em análises químicas”. Treinamento com carga horária de 16 horas, realizado

no período de 29 a 30 de maio de 2019, nas dependências do Departamento de Água e Esgoto de Bauru, na cidade de Bauru-SP.

- “Metrologia em química e qualidade: ferramentas metrológicas para ensaios físico-químicos”. Treinamento com carga horária de 24 horas, realizado no período de 15 a 17 de outubro de 2019, Centro Tecnológico de Lins, na cidade de Lins -SP.
- Participação em disciplinas – Graduação e Pós-Graduação:
 - Palestra ministrada na Disciplina de **Métodos térmicos de análise**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, assunto: **“Síntese e caracterização de filtro bactericida à base de caulinita com íons prata Ag⁺ para tratamento de água**, no dia 04 de dezembro de 2019, carga horária: 3h.
 - Palestra ministrada na Disciplina de **Seminários Gerais**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, assunto: **“Parceria empresa-universidade: uma visão prática – PD&I em projetos”**, no dia 05 de julho de 2019, carga horária: 2h.
 - “Metrologia em química e qualidade: A importância nos processos de medição”. Aula com carga horária de 03 horas, realizada no dia 23 de abril de 2019, para o curso de Ciências Biológicas nas dependências do Laboratório Didático III do Departamento de Química e Ciências Ambientais no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto-SP.
 - Aula ministrada na disciplina: “Metrologia em Química: Validação de Método Analítico e Cálculo da Incerteza no Contexto da Qualidade (ABNT-NBR-ISO GUIA/IEC 17025)” do Programa de Pós-Graduação em Química, Ibilce, Unesp São José do Rio Preto, SP, intitulada: **“VALIDAÇÃO DE MÉTODOS: FERRAMENTAS BÁSICAS DA METROLOGIA APLICADA À QUÍMICA ANALÍTICA”**, com carga horária de 6h, nos dias 08 e 15 de março de 2018.
- Desenvolvimento de material didático ou instrucional:
 - Fertoni, F. L. ; Matos, J. R. ; Franzin, B. T.; Damaceno, A. J. ; Guizzellini, F. C. ; Torquato, L. D. ; Batista, G. F. ; Ferreira, P. S. . **Apostila Química Analítica Qualitativa Experimental**. 2016.
 - Franzin, B. T.; Matos, J. R.; Cerqueira, T. S.; Guizzellini, F. C.; Fertoni, F. L. **Roteiro/Apostila Química Analítica Qualitativa Experimental**. 2017.

10. Formação Complementar:

- Curso de curta duração: “Materiais de Referência: Questões Atuais e Tendências”. Carga horária: 4h. 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil.

11. Co-orientação Iniciação científica – Supervisão Científica:

- (2016-2019) Eluana Stéfani Sales Carneiro – Projeto intitulado: “Purificação e Caracterização de Argissolo por Tratamento Químico e Granulometria”.

- (2017-2017) Luciana Mazotti Abra – Projeto intitulado: “Materiais híbridos ternários argila-CTBr-óxido(s) metálico(s): síntese e caracterização estrutural” (Bolsista PET-MEC).
- (2018-2018) Luciana Mazotti Abra – Projeto intitulado: “Otimização de propriedades físico-químicas de material argissolo rico em ferro na fabricação de filtro de barro”.
- (2016-2017) Matheus de Marqui Cascarano – Projeto intitulado: “Metrologia em Química: princípios básicos da condutividade”.
- (2019-atualmente) Leonardo Marques Alves Ribeiro Projeto intitulado: “Aperfeiçoamento da síntese do nanocompósito caulinita-espécies de prata: liberação eletroquímica controlada da prata iônica para avaliação da capacidade de inibição do crescimento bacteriano”.
- (2019-atualmente) Nathanael da Silva. Projeto: “Princípios de Química”. Plano de trabalho: “Argilas brancas: Prática escolar no preparo de velas a base de caulinita-prata para a purificação de água” (bolsista PIBIC Jr. ID5869).

12. Comissão Organizadora Eventos:

- I Encontro de Metrologia e Examinologia em Química – IEMEQ – 25 a 27 de outubro de 2020, Função: Comissão Organizadora Brasileira.
- V Workshop Integrado da Graduação e Pós-Graduação em Química – Química Ambiental: Aplicação e Desafios. UNESP/ Ibilce, São José do Rio Preto-SP, 17 de setembro de 2019.
- XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – XI CBRATEC, 22 a 24 de abril de 2018, Hotel Grand Mercure Rio de Janeiro Copacabana, Rio de Janeiro, RJ.
- II Workshop: Metrologia em Química e Qualidade, realizado no dia 20 de setembro de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto.
- Workshop de Análise Térmica, realizado no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, no dia 12 de abril de 2017.
- Participação nas Comissões Organizadora e Científicas Especial Prêmio Fundadores da Abratec e Prêmio Ivo Giolito do X Congresso Brasileiro e IV Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria (X CBRATEC e IV CPANATEC), realizado no período de 17 a 20 de abril de 2016, no Hotel Braston São Paulo – São Paulo, SP.

13. Participação em Associações Científicas:

- (2018-Atual) Fórum de Metrologia e Examinologia em Química – ForMEQ. Enquadramento Funcional: Membro e comissão de eventos.
- (2014-2018) Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC, Brasil – Enquadramento Funcional: Auxiliar do Membro Conselho Diretor e do Representante Instituição de Ensino e Pesquisa.

14. Membro de comitê de assessoramento:

- (2014-2018) Agência de fomento: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria.
- (2018-2018) Participação em Comissão parecerista do curso de Química da Avaliação de Cursos Superiores do Guia do Estudante (GE).

15. Produção técnica:

- Entrevista – Programa de rádio ou televisão
 - Entrevista concedida à Radio UNESP em 19 de setembro de 2019. Portal Alumni Unesp. Disponível em: <https://www.radio.unesp.br/noticia/4601>.

16. Indicadores quantitativos:

Publicações em Periódicos com Seletiva Política Editorial: 4 (base SCOPUS)

Traduções: 1

Capítulos de Livros: 1

Trabalhos publicados em anais de eventos: 35

Apresentações de trabalhos: 12

Participação em eventos: 23

Participação em bancas examinadoras: 1

Organização de eventos: 8

Co-orientações concluídas: 4

Link para a página MyResearcherID (ISI): <https://publons.com/researcher/2019604/filipe-c-guizellini/>

Link para a página ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5114-2098>

Link para o Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7990095304029966>

Dedico essa tese aos alicerces da minha vida, meus pais Sandra e Marcelo.

Com todo am**OR** que há nessa vida, mesmo que mud**E**!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de poder acordar, respirar, me mover, enxergar, estudar, compartilhar e aprender em cada um desses 10618 dias de vida.

Agradeço aos meus pais, Sandra e Marcelo, por terem me gerado, me criado e assumido toda responsabilidade nos momentos difíceis de minha criação e me ensinado a ser o que sou hoje. Por todas as oportunidades por eles dadas, todos os ensinamentos, todos os valores, todo carinho e amor inimaginável desse mundo.

Agradeço ao meu irmão, Rodrigo, pela compreensão de sempre e amizade durante essa jornada da vida.

Agradeço aos meus padrinhos e madrinhas, Carlos e Silvia, Wilson “Fuca” e Sandra, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo carinho e amor durante os momentos presentes.

Agradeço aos meus familiares por todo carinho, amor, confiança e compreensão depositados ao longo desses 10 anos de vida acadêmica – por terem acreditado e incentivado em cada momento de dificuldade, tios e tias paternos: Dedé, Iza, Bira, Marcia, Marcos, Jane, Casio e Marlei, e tios e tias maternos: Carlos, Silvia, Jani, Fuca e Sandra. Aos meus primos e primas paternos: Aninha, Marcus, Renata, Mateus, Laís, Marcela, Fred, Tiago, Fernanda, Dudu, Nickolas, Julia, Luisa, Léo, Lara, Bernardo e Théo, e aos primos e primas maternos: Fernandão, Fabrício, Larissa, Naiades, Gabi, Henrique, Victória, Breno, Benjamim, João, Luna e Benício.

Em especial ao meu avô Cido e meus avós (*in memoriam*) Izaura, Lela e Moacyr, por me mostrarem o verdadeiro sentido da vida, o valor de ter pessoas do bem próximo a você e o real significado do ter equilíbrio da sua mente, corpo e espírito ao longo dessa estrada da vida.

Agradeço aos amigos/irmãos que a vida me deu, Fernandin, Diego (Sonin), Guilherme (Kenny), Fellipe (Bob), Lucião e Rafael (Magal) pela amizade, irmandade, os momentos de descontração e crescimento juntos há mais de 15 anos!

Agradeço aos amigos/irmãos/sócios que vida me trouxe para perto, Airton (Juliano), Bruno (Brunão) e Tony (Toní, Tirinha, calça-jeans etc.). Obrigado pela paciência e pelo companheirismo nos momentos de alegria e de tensão. Obrigado pela oportunidade de tê-los como amigos, irmãos e sócios das inúmeras salas de reuniões aos bares ao BK. Agora, parafraseando, o avião está prestes a decolar, estamos no controle... Força!

Pelos momentos de sabedoria, doutrinação, “torós de parpitero”, durezas e descontrações, obrigado Airton pela compreensão e veracidade nas palavras desde 2009, parceiro, mesmo que economizemos o pacote de dados.

Pelos momentos de palestras psico(socioeconômico)lógicas, os 10.000 empregos, churrascos, música alta no AP 401 do bloco 06 em Araraquara, as 1001 vezes que discutimos o tal do F_0 , as milhares coletas de ar e as centenas curvas TG, obrigado Brunão pela compreensão e amizade, mesmo mandando ir fritar *hamburger*.

Pelos momentos feijoada, tirinhas, calça-jeans, torresmo e ideias mirabolantes, obrigado Toní, Dr. Incerteza, pela sincera amizade e compreensão nos momentos de seriedade e descontração, mesmo tentando irritar nas viagens malucas e nas intermináveis reuniões.

Agradeço aos amigos de Londrina, em especial à Profa. Dra. Iêda Spacino Scarmínio – orientadora do mestrado – pelo carinho, amizade e todo ensinamento que caminham comigo e à Profa. Dra. Patricia Kaori Soares – coorientadora do mestrado – pela compreensão, toda ajuda e conhecimento compartilhado.

Agradeço aos amigos do IBILCE, em especial ao Claudinei (Clau), Eliane (Lili), Jucilene (Ju), aos amigos do Laboratório de Fotoquímica, em especial aos amigos e supervisionados cientificamente Luciana, Eluana, Matheus, Leonardo, Nathanael, Thomas, Natalia, Gabriel, Lucas e Milena. Aos Professores da Unesp (IBILCE e IQ) e UEL que contribuíram significativamente para minha formação durante graduação, mestrado e doutorado. Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Unesp, campus Araraquara, por todo apoio e disposição. À STPG por toda paciência e dedicação.

Ao meu orientador, pai científico, Fernando Luis Fertoni, ao mestre com carinho, dedicação e transpiração e, resumindo a história do caju: *bisogna comparire!* Obrigado por todas oportunidades, mesmo as que achamos que seria uma “gelada”, mesmo as que achamos que seria “perda de tempo”. Todas elas foram oportunidades de crescimento pessoal e profissional, cada reunião interminável, cada ida às pressas para as reuniões, as eternas discussões, as orientações, os churrascos, as perdas e as vitórias, os abraços, os almoços, as jantas... a amizade de 10 anos!

À tutora, orientadora, mãe científica, Iêda Ap. Pastre Fertoni, obrigado pelo carinho, puxões de orelha, compreensão e amizade de sempre. Por todas oportunidades, pelas longas discussões, pelos momentos de descontração e toda confiança depositada ao longo desses 10 anos.

Aos que colaboraram direta e significativamente para construção dessa tese, Prof. Dr. Clóvis Ribeiro por toda paciência e conhecimento a respeito de análise térmica e

cinética compartilhado durante as orientações, Profa. Dra. Marisa S. Crespi por toda ajuda, atenção, conhecimento em análise térmica compartilhado e acolhida em Araraquara, Prof. Dr. Carlos Paiva-Santos por toda paciência e conhecimento compartilhado a respeito do refinamento Rietveld durante as orientações, Neide por toda paciência e ajuda durante a realização das medições dos difratogramas, Profa. Dra. Cecilia Marques dos Santos por todo ensinamento, apoio e incentivo desde os tempos de graduação e Prof. Dr. Ossamu Hojo por todas as oportunidades e portas abertas nesses quase 10 anos de parceria.

À Cerâmica Stéfani e à SPR Soluções Metrológicas pelo financiamento. Ao Laboratório de Análise Térmica (Universidade Estadual Paulista, Araraquara) pelas instalações do TG/DTA, ao LabCACC (Universidade Estadual Paulista, Araraquara) pelas instalações do XRD, ao GAIA (Universidade Federal de São Carlos, São Carlos) pelas instalações de WD/XRF, ao Laboratório de Sucroquímica e Química Ambiental (LSQA) (Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto-SP) pelas instalações do FTIR, ao LMA-IQ pelas instalações do FEG-SEM, ao Laboratórios de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) (Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR) pelas instalações do XRD com aquecimento *in situ* e ao Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia (Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto-SP) pelas as instalações para realização dos testes microbiológicos.

Aos amigos de pós-graduação e manhãs, tarde e noites intermináveis de laboratórios Rio-pretense e Araraquarense, Brunão, Grazi, André, Flávia, Thais, Jovan, Diógenes, Lilian, Matheus (Zé), Lucas, Mateus, Chico, Sônia, Weverton e Flaviana.

Aos amigos que, mesmo a distância, estão sempre no coração, e contribuíram direta ou indiretamente para concretização de minha formação, obrigado!

Gostaria de agradecer aos meus cunhados Aline, Bruno Casimiro e Bruno (Nuni) pela amizade, companheirismo, compreensão e confiança! Em especial à Aline e o Bruno Casimiro que proporcionaram a mim e a Poly uma das maiores alegrias na nossa vida, ser dindos da Cecília (Ceci), um anjinho do céu, que veio para encher nossos corações de amor, nos ensinar a cada dia uma coisa nova e que o mundo pode ser resumido em uma pessoinha. E ao Nuni por me permitir ajudar nos corres da residência e nas longas conversas de café filosófico seja em Londrina, seja em Rio Preto, seja em Botucatu.

Aos sogros Cidinha e Caco pela compreensão e paciência nesses momentos de formação e crescimento. Por toda amizade, confiança depositada e todo ensinamento compartilhado nesses quase 10 anos. Por toda vela acesa... Grato!

E, por última, mas a mais importante, a pessoa da minha vida que vem compartilhando e acompanhando todos esses momentos acima citados. Grato por existir Polyana Bevenuto Lucas, grato por me ouvir nos dias mais tristes, por compreender e entender cada etapa desses 11 anos de formação, grato por enfrentar tudo isso comigo com coragem e determinação, grato por acreditar em mim quando eu não acreditei, grato pelas palavras de sabedoria e pelas bobearas descontraídas também. Obrigado Arq^a Polyana Bevenuto por estar ao meu lado nas novas aventuras empreendedoras. Grato por todo amor, carinho e alegria compartilhada!

'Cause there's always a reason	<i>Porque sempre há um motivo</i>
There's always a way	<i>Sempre há uma maneira</i>
There's always a better word to say	<i>Sempre há uma palavra melhor para dizer</i>
And there's always an answer	<i>E sempre há uma resposta</i>
There's always a why	<i>Sempre há um porquê</i>
There's always a chance to give it a try	<i>Sempre há a chance de tentar</i>

Autor: Rafael Bittencourt (2019)

Canção: Always more

Álbum: Ømni

Interpretação: Angra

RESUMO

Água é essencial para a vida e diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para garantir a potabilidade desse recurso natural precioso, como os filtros a base de elementos naturais como argilas e fibras. Portanto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar um novo compósito mineral estruturado a base de caulinita modificado com íons Ag^+ e avaliar sua capacidade bactericida. A caracterização foi realizada por TG/DTA, FTIR com acessório de ATR, XRD e refinamento Rietveld, WD/XRF, FEG-SEM e por EDS; e avaliar a capacidade bactericida do novo compósito pelo teste de difusão do disco contra cepas de *E. coli*. Bco foi preparado em suspensão aquosa 1:100 (m/v) por 24 horas e seco a 60 °C por 12 horas (Bco_seco) e sinterizado a 1000 °C por 2 horas (Bco_sint), Pca4 foi também preparado sob suspensão, após inserida a Ag^+ foi mantido em suspensão por mais 24 horas, após isso, a suspensão foi exposta à radiação UV em caixa fotocatalítica, seca a 60 °C por 12 horas (Pca4_seco) e sinterizada a 1000 °C por 2 horas (Pca4_sint). As curvas TG/DTA do Bco_seco sugeriram a presença de caulinita (K), muscovita (M) e hidrotalcita (HT) pelos diferentes eventos de desidroxilação em diferentes atmosferas (ar sintético e N_2). A interação argila Ag ocorreu com a fase hidrotalcita, como pode ser verificado pelo desaparecimento do evento a 430 °C (N_2) e 446 °C (ar). Os resultados de FTIR permitiram evidenciar que a modificação ocorreu devido às alterações observadas na faixa de $(750 \leq \nu \leq 1350) \text{ cm}^{-1}$ para as ligações -OH internos e Si-O. A composição da amostra Bco_seco qualificada por XRD e quantificada por Refinamento Rietveld, e as fases cristalinas presentes são quartzo (Q), calcita (C), K, HT, M e portlandita (P). Após a sinterização, o compósito apresentou a formação de novas fases cristalinas, devido à desidroxilação dos argilominerais presentes na mistura. Quando modificada com espécies de Ag, a amostra não apresentou picos característicos de HT, permitindo sugerir, a interação entre HT e espécies de Ag. As composições elementares, estimadas para todas as amostras por WD/XRF foram Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Ti e Ag. Após a modificação com as espécies de Ag, a quantidade relativa da Ag aumentou para os compósitos Pca4_seco e Pca4_sint. As imagens SEM mostraram a estrutura hexagonal característica de argilas sobrepostas em camadas e possibilitou elucidar a formação de uma nova fase não cristalina após a interação com as espécies de Ag. O novo material apresentou capacidade bactericida e pode atender ao controle de qualidade microbiológico de potabilidade da água.

Palavras-chave: Minerais de argila. Atividade bactericida. Filtro de argila. Difractometria de Raios X. Refinamento Rietveld. TG/DTA.

ABSTRACT

Water is essential for life and several technologies have been developed to guarantee the potability of this precious natural resource, such as filters based on natural elements such as clays and fibers. Therefore, the aim of this work was to synthesize and characterize a new structured silver-clay dried, calcined or sintered at different temperatures composite by TG/DTA analysis, FTIR spectrometry analysis, XRD and Rietveld Refinement, WD/XRF spectrometry, FEG-SEM images, and EDS chemical analysis; and to evaluate the antibacterial capacity of the new composite by the diffusion disk test against *E. coli* strains to attend water potability parameters. Bco was prepared in aqueous suspension 1: 100 (m/v) for 24 hours and dried at 60 °C for 12 hours (sample Bco_dried) and sintered at 1000 °C for 2 hours (sample Bco_sint), Pca4 was also prepared under suspension, after being inserted at Ag⁺ was kept in suspension for another 24 hours, after that, the suspension was exposed to UV radiation in a photocatalytic box, dried at 60 °C for 12 hours (sample Pca4_dried) and sintered at 1000 °C for 2 hours (sample Pca4_sint). TG/DTA curves of Bco_dried suggested the presence of kaolinite, muscovite and hydrotalcite by the different events of structural water loss at different atmospheres. The interaction of Ag-clay might have occurred with hydrotalcite as can be inferred by the disappearance of the event at 430 °C (N₂) and 446 °C (air). FTIR spectra showed that the modification occurred because of the changes that can be observed in the band range of (750 ≤ ν ≤ 1350) cm⁻¹ for inner -OH and Si-O bonds. The Bco_dried composition was quantified by XRD and Rietveld Refinement, and crystalline phases are quartz, calcite, kaolinite, hydrotalcite, muscovite and portlandite. After sintering, the material presented the formation of new crystalline phases, due to the loss of structural water. When modified, the sample had no characteristic peaks of hydrotalcite, suggesting an interaction with Ag species. The compositions estimated for all samples by WD/XRF are mostly of Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Ti, and Ag. After modification, Ag increased significantly for Pca4_dried and Pca4_sint. SEM images presented the hexagonal characteristic of layered clay material and showed the interaction with Ag added. From the results, under the mentioned conditions, the new material can be applied effectively in the manufacture of water purification candles with the capacity to inhibit bacterial growth to meet the microbiological parameters of water potability.

Keywords: Clay minerals. Antibacterial activity. Clay filter. X-ray diffractometry. Rietveld refinement. TG/DTA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas em 2 dimensões dos argilominerais: HT (hidrotalcita), K (caulinita) e M (muscovita)	32
Figura 2 – Estrutura tridimensional do grupo das ilitas	33
Figura 3 – Estruturas tridimensionais do grupo a) das hidrotalcitas (HDLs) e b) do talco	34
Figura 4 – Curvas TG/DTA de mistura de argilas, minerais e óxidos separadas em duas frações: a) fração argila (curva DTA vermelha pontilhada / curva TG verde pontilhada) e b) fração areia grossa (curva DTA vermelha contínua / curva TG verde contínua).....	35
Figura 5 – Exemplo de termopares e cadinhos de α -alumina	36
Figura 6 – Interferência entre Raios X a nível planar	40
Figura 7 – (A) Espectro de absorção no infravermelho dos modos de estiramento de OH de uma amostra de caulinita bem ordenada (topo). Espectro de absorção teórico calculado para uma partícula de hábito laminar (platy) em uma matriz de KBr é apresentado em vermelho (abaixo). (B) Padrões de deslocamento atômico dos quatro modos de estiramento de OH correspondentes ao espectro teórico	42
Figura 8 – Esquemas dos sistemas de fluorescência de Raios X a) por energia dispersiva e b) por comprimento de onda dispersivo.....	43
Figura 9 – Volume de interação entre superfície da amostra e feixe de elétrons emitidos: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados	44
Figura 10 – Estruturas tridimensionais da a) caulinita e b) muscovita com os locais de possíveis modificações estruturais hachurados (superficial em cinza, interlamelar em laranja e nas bordas em amarelo).....	45
Figura 11 – Exemplo de substituição isomórfica em estrutura cristalina de argilomineral caulinita (Al^{3+} por Fe^{3+}).....	46
Figura 12 – Célula unitária romboédrica do $AgNO_3$	48
Figura 13 – Proposta de mecanismo de ação dos íons de prata em uma célula bacteriana no exemplo de uma bactéria gram-positiva.....	49
Figura 14 – a) Estrutura de DNA helicoidal interagindo com íons Ag^+ e b) estrutura helicoidal de DNA colapsada pela interação de íons Ag^+ e ligações de hidrogênio entre as bases purínicas e pirimidínicas	51

Figura 15 – Fluxograma experimental (da coleta da amostra à aplicação)	54
Figura 16 – Resultados do ensaio de gravimetria das amostras sintetizadas Bco_seco e Pca4_seco e distribuição dos resultados assumindo uma distribuição normal (— distribuição normal dos resultados para a amostra Bco_seco e — distribuição normal dos resultados para a amostra Pca4_seco)	60
Figura 17 – Curvas DTA das amostras Bco_seco (curva a) e Pca4_seco (curva b) em condições de atmosfera inerte (N_2); vazão de 100 mL min^{-1} , $m \approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	61
Figura 18 – Curvas DTG da amostra Bco_seco (curva a) e Pca4_seco (curva b) em condições de atmosfera inerte (N_2) 100 mL min^{-1} , $m \approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior esquerdo)	63
Figura 19 – Curvas DTG da amostra de $AgNO_3_p$ sob atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ (curva a) e sob atmosfera de ar sintético (curva b); vazão do gás de arraste 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior direito)	65
Figura 20 – Curvas DTA da amostra de $AgNO_3_p$ sob atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ (curva a) e sob atmosfera de ar sintético (curva b); vazão do gás de arraste 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	68
Figura 21 – Curvas DTA das amostras a) Bco_seco e b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético; vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	70
Figura 22 – Curvas DTG das amostras a) Bco_seco e b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético; vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior esquerdo)	70
Figura 23 – Curvas DTA das amostras a) Bco_seco em $N_{2(g)}$; b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético e c) Pca4_seco em $N_{2(g)}$; vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	71
Figura 24 – Curvas DTG das amostras a) Bco_seco em $N_{2(g)}$ (curva preta); b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético (curva cinza tracejada) e c) Pca4_seco em $N_{2(g)}$; (curva prata tracejada-pontilhada) vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior esquerdo)	72

Figura 25 – Espectros de infravermelho deconvoluídos das amostras Bco_seco (curva a) e Pca4_seco (curva b) na faixa espectral da deformação de grupos -OH e Si-O ($750 \leq \nu \leq 1350$) cm^{-1}	74
Figura 26 – Resultados de WD/XRF para os elementos menos concentrados como óxidos (Fe, Ti, Ag, Na, F e outros) para as amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint.....	76
Figura 27 – Difrátogramas de Raios X para as amostras Bco_seco (curva a), Pca4_seco (curva b), Bco_sint (curva c) e Pca4_sint (curva d) ($5,5 \leq 2\theta \leq 19,5$) $^{\circ}$	78
Figura 28 – Difrátogramas de Raios X das amostras Bco_seco (linha preta tracejada) e Pca4_seco (curva de linha preta sólida) para diferentes faixas de 2θ a) 18,5 a 36 $^{\circ}$ e b) 63,5 a 78 $^{\circ}$	81
Figura 29 – Difrátogramas das amostras Pca4_450 e Pca4_550 em diferentes faixas a) $5 \leq 2\theta \leq 15$ $^{\circ}$; b) $36 \leq 2\theta \leq 48$ $^{\circ}$; c) $48 \leq 2\theta \leq 64$ $^{\circ}$ e d) $75 \leq 2\theta \leq 85$ $^{\circ}$	82
Figura 30 – Refinamento Rietveld da amostra Bco_seco, 2θ de 5 a 100 $^{\circ}$	84
Figura 31 – Imagens SEM em ampliação de 10000x para as amostras a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco e d) Pca4_sint	85
Figura 32 – Comparação visual do teste de difusão e a zona de inibição entre a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco; d) Pca4_sint e e) antibiótico padrão (canamicina)	89
Figura 33 – Comparação do teste de difusão do disco e da zona de inibição entre a) Canamicina; b) Pca4_450 e c) Pca4_550	90
Figura 34 – Curvas TG/DTA em atmosfera oxidante de ar sintético do AgNO_3 _p (ΔT de 25 a 250 $^{\circ}\text{C}$).....	103
Figura 35 – Difrátogramas de Raios X com forno acoplado da amostra AgNO_3 _p	103
Figura 36 – Search Match realizado para difratograma de Raios X da amostra AgNO_3 _p à 25 $^{\circ}\text{C}$ utilizando software Crystallographica Search-Match (CRYSTALLOGRAPHICA..., 2004).....	104
Figura 37 – Estruturas de AgNO_3 a) grupo espacial Pbc _a e b) grupo espacial R3m	104
Figura 38 – Análise Química por EDS das amostras a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco; e d) Pca4_sint.....	105
Figura 39 – Detalhes das estruturas cristalinas da A) Siderita e B) Calcita	106

Figura 40 – Espectros de infravermelho para amostras Bco_seco (curva preta a) e Pca4_seco (curva cinza b) ($400 \leq \nu \leq 4000$) cm^{-1}	107
Figura 41 – Comparação entre grupos -OH internos e de superfície interna da caulinita	107

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Resumo descritivo das amostras sintetizadas	53
Tabela 2 – Resultados das análises das curvas DTA (Figura 17) e DTG (Figura 18): temperatura de pico ($T_{\text{pico}} / ^\circ\text{C}$) e perda de massa (%) para as amostras Bco_seco, Pca4_seco e $\text{AgNO}_3\text{-p}$ para a atmosfera de N_2	62
Tabela 3 – Os máximos das bandas, FWHM / cm^{-1} e Área / cm^{-1} u.a. em valores de vibração de flexão de grupos -OH internos e -OH de superfície interna para amostras Bco_seco e Pca4_seco	75
Tabela 4 – Análise semi-quantitativa por WD/XRF das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint	77
Tabela 5 – As fases cristalinas identificadas correspondentes às Figuras 21 e 22	80
Tabela 6 – Fases quantificadas pelo refinamento de Rietveld e cores das linhas da Figura 30	84
Tabela 7 – Teste de difusão do disco – Resultados das zonas de inibição – todos os dados relatados correspondem ao valor médio ($n = 4$ repetições)	87
Quadro 1 – Resumo das redes de Bravais	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG	<i>Thermogravimetry</i> (Termogravimetria)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Primeira Derivada da Análise termogravimétrica)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DMA	<i>Dynamic mechanical analysis</i> (Análise Dinâmico Mecânica)
EGA	<i>Evolved Gas Analysis</i> (Análise de Gases Evoluídos)
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> (Difratometria de Raios X)
SE	<i>Secondary electrons</i> (Elétrons secundários)
BSE	<i>Backscattering electrons</i> (Elétrons retroespalhados)
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy</i> (Canhão de Emissão de Campo-Microscopia Eletrônica de Varredura)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raios X de energia dispersiva)
Φ	Diâmetro médio da partícula
WD/XRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda)
FTIR/ATR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated total reflectance accessory</i> (Reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier)
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde)
UN	<i>United Nations</i> (Organização das Nações Unidas)
U.S. EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
Q	<i>Quartz</i> (Quartzo)
C	<i>Calcite</i> (Calcita)
K	<i>Kaolinite</i> (Caulinita)
HT	<i>Hydrotalcite</i> (Hidrotalcita)
M	<i>Muscovite</i> (Muscovita)
P	<i>Portlandite</i> (Portlandita)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	30
2.1	ARGILOMINERAIS	30
2.1.1	Caracterização.....	34
2.1.1.1	Análise térmica	34
2.1.1.2	Técnicas espectroscópicas	37
2.1.1.2.1	Difratometria de Raios X.....	37
2.1.1.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	40
2.1.1.2.3	Técnica de análise direta por espectrometria de Fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda (WD/XRF)	42
2.1.1.3	Microscopia eletrônica de varredura aplicada à identificação de argilominerais ..	43
2.1.2	Modificação de argilominerais e aplicações.....	45
2.2	PRATA IÔNICA COMO AGENTE INORGÂNICO BACTERICIDA	47
3	OBJETIVOS	52
3.1	GERAL	52
3.2	ESPECÍFICOS	52
4	PARTE EXPERIMENTAL	53
4.1	MATERIAL	53
4.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	53
4.2.1	Gravimetria, análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)	55
4.2.2	Análise por difratometria de Raios X (XRD).....	55
4.2.3	Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR/ATR)	56
4.2.4	Análise por espectrometria de Fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda (WD/XRF)	56
4.2.5	Análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e espectroscopia de Raios X de energia dispersiva (EDS).....	57
4.2.6	Avaliação da atividade bactericida pelo teste de sensibilidade ao disco	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA CLÁSSICA DA PERDA DE MASSA DE ÁGUA.....	59
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA).....	60
5.3	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	72

5.4	ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA	75
5.5	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO DE RIETVELD	77
5.6	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA.....	84
5.7	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA PELO TESTE DE DIFUSÃO DO DISCO	87
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
7	PERSPECTIVAS.....	92
	REFERÊNCIAS.....	93
	APÊNDICES	101
	APÊNDICE A - XRD COM FORNO ACOPLADO DA AMOSTRA DE AgNO₃_p.....	102
	APÊNDICE B – Análise EDS (ampliação de 7000x) das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint	105
	APÊNDICE C – Estruturas cristalinas da a) Siderita e b) Calcita.....	106
	APÊNDICE D – Espectro de absorção na região do Infravermelho completo e bandas dos grupos -OH dos argilominerais.....	107
	APÊNDICE E – Refinamento Rietveld das estruturas da amostra Bco_seco	108
	APÊNDICE F – Detalhes da cepa de <i>E. coli</i> JM107.....	116
	ANEXO	117
	ANEXO A – Publicação em periódico	118

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as tecnologias em desenvolvimento como respostas imediatas às catástrofes ambientais e à improbidade humana com os recursos naturais têm-se tornado ações corretivas para os problemas causados pelo mau uso desses recursos naturais, como solo, ar e água¹, principalmente. E, como principal consequência e resposta da humanidade, a Organização das Nações Unidas (ONU) lançou, em setembro de 2015, a Agenda 2030, a qual contempla os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, cujo sexto objetivo é “*Garantir a disponibilidade e o gerenciamento sustentável da água e do saneamento para todos e todos*”. Esse sexto objetivo tem embasado inúmeras pesquisas voltadas para as novas alternativas de tratamento de água, em conformidade com parâmetros físico-químicos e microbiológicos, principalmente com o foco em países emergentes, com baixos índices de desenvolvimento humano (IDH) e/ou baixos valores de Produto Interno Bruto *per capita* (PIB *per capita*).

Segundo o Anexo 1 do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde e a U.S. EPA (*United States Environmental Protection Agency*), entre os parâmetros microbiológicos da água para consumo humano está a ausência da bactéria

E. coli, a qual pode causar diarreia e que ainda é uma das principais causas de mortalidade de crianças abaixo de 5 anos em países subdesenvolvidos², como Zâmbia, Níger e Moçambique e toda República Central-Africana, e que 58 % das mortes relacionadas à essa doença são atribuídas ao acesso inadequado a água potável, saneamento e higiene (PRÜSS-USTÜN *et al.*, 2014).

O aumento do consumo geral da água é evidente desde o uso residencial ao industrial, porém esse recurso natural ainda encontra-se escasso para mais de 785 milhões de pessoas – 1 em cada 9 – que não têm acesso a água potável e 2 bilhões de pessoas –

¹Água é essencial para a vida. A quantidade de água doce na terra é limitada e sua qualidade está sob pressão constante. Preservar a qualidade da água doce é importante para o abastecimento de água potável, produção de alimentos e uso recreativo da água. A qualidade da água pode ser comprometida pela presença de agentes infecciosos, produtos químicos tóxicos e riscos radiológicos (Organização Mundial da Saúde).

²Lista da Organização Mundial da Saúde dos países menos desenvolvidos disponível em: <https://unctad.org/en/Pages/ALDC/Least%20Developed%20Countries/UN-list-of-Least-Developed-Countries.aspx>

1 em cada 3 – que não têm acesso a um banheiro³. Em 04 de janeiro de 2020, em Kawerau – cidade na região de *Bay of Plenty*, na Ilha Norte da Nova Zelândia⁴ – o Dr. Neil de Wet emitiu um aviso de saúde pública para os moradores, aconselhando-os a ferver toda a água da torneira antes de beber, cozinhar ou escovar os dentes, devido aos resultados de amostragem de rotina do abastecimento de água potável indicarem a presença de *E. coli*.

Uma das preocupações é o uso indevido desse recurso, poluindo-o e descartando-o de maneira inadequada no meio ambiente. No entanto, vários estudos envolvendo a qualidade da água potável e das águas residuais têm sido desenvolvidos e trazem formas alternativas para o tratamento da água, como o uso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), materiais adsorventes, absorventes e floculantes (BERGAYA; LAGALY, 2001; JIANG; ASHEKUZZAMAN, 2012).

Além dos POAs e dos tratamentos convencionais, o desenvolvimento de novos materiais com capacidade filtrante tornou-se cada vez mais recorrente no âmbito de elucidar novas alternativas para o tratamento de água, quer seja em escala de laboratório ou em escala industrial, sejam eles compostos de materiais híbridos, como os compósitos (BAILEY *et al.*, 1999) ou os biomateriais, como o *LifeStraw Personal Water Filter*⁵, um filtro de membrana de fibra oca com capacidade de retenção de patógenos, que já está no mercado como uma alternativa barata e rápida capaz de filtrar aproximadamente de 4000 litros de água não potável. Porém, muito antes desses processos e produtos, a natureza tem ensinado com o ciclo biogeoquímico da água e o processo de pedogênese (formação do solo), que um dos materiais com capacidade de filtração mais utilizados para o tratamento da água é a argila, a qual é proveniente de processos hidrotérmicos, erosão e degradação de silicatos e minerais que ocorrem na superfície da Terra, ou seja, é formada devido às precipitações e variações de temperatura e pressão.

A argila é classificada como um material inorgânico natural e de granulação fina (tamanho relativo menor que 0,2 μm) e inclui um grande grupo de minerais secundários microcristalinos à base de silicatos de alumínio ou magnésio hidratados que possuem

³Dados disponíveis para consulta no site da Organização Mundial da Saúde no documento “*Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene*” desenvolvido em parceria entre a ©World Health Organization (WHO) e a United Nations Children’s Fund (UNICEF) em 2017. Fonte: disponível em <https://bit.ly/2SVsQVY>.

⁴IDH da Nova Zelândia em 2018 é de 0,921 (14.º do ranking mundial) e é considerado um IDH muito alto.

⁵Mais informações sobre o produto e a proposta da empresa disponível em <https://bit.ly/2FjBN2V>.

estruturas semelhantes a folhas, os argilominerais, ou ainda os filossilicatos (do grego, *phylon* = folha), como os dos grupos da caulinita (e.g., a caulinita) e os do grupo das esmectitas (e.g., a montmorilonita). Os filossilicatos são compostos de alumínio, silício, oxigênio e cátions trocáveis e são divididos em estruturas lamelares do tipo 1:1 e 2:1, principalmente, por isso também são chamados de aluminossilicatos, favorecendo assim as modificações superficial basal e/ou lateral e/ou interlamelar (JIANG; ASHEKUZZAMAN, 2012; LAGALY, 1996).

Os argilominerais modificados visam aprimorar ou adicionar uma propriedade ao material sintetizado por modificações físico-químicas com diversas finalidades, como por exemplo na área ambiental para tratamento de águas, pode atuar desde a remoção de resíduos radioativos até a remoção de corantes da indústria têxtil, da complexação e/ou adsorção de cátions metálicos potencialmente tóxicos até as barreiras mecânicas de partículas maiores, da adsorção e/ou complexação de moléculas orgânicas provenientes de fármacos até ações microbicida ou microbioestática contra microrganismos patógenos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ARGILOMINERAIS

A evolução da crosta terrestre, conseqüentemente da mineralogia, contribuiu para a explicação do surgimento dos argilominerais, os quais um dia foram minerais de dimensões maiores segundo a Hipótese Nebular de Kant e Laplace⁶, porém existem registros de utilização de argila no período paleolítico tardio na Europa Central e Ocidental há 30.000 anos atrás para uso em adornos de cerâmica, mais tarde, as primeiras aplicações tecnológicas registradas ocorreram há mais de 5.000 anos, no Chipre e na Grécia, com a finalidade de branqueamento de lã e roupas, e remoção de graxa e manchas (RYTWO, 2008).

A primeira nota que se tem registro é de 1861 (MEWBURN, 1861) com os termos argila e minerais na base Scopus, além desse questionamento se argila era um mineral descrito por Mewburn, ainda em 1861, tem-se a primeira nota técnica utilizando-se de argila para filtração publicada no *Journal of the Society of Arts* pelo Sr. Julius G. Dahlke, o qual o mesmo apresentava um sistema de filtração capaz de reduzir a dureza da água (redução nas concentrações de Mg^{2+} e Ca^{2+}) e esse sistema de filtração era composto por argila e matéria orgânica calcinados (xisto betuminoso), ou seja, um sistema capaz de adsorver cátions metálicos em sistemas de leito fixo do século XIX (DAHLKE, 1861).

Além da crosta terrestre, as argilas têm sido identificadas nos sedimentos oceânicos e nos aerossóis atmosféricos (FRANZIN *et al.*, 2020) e é um constituinte fundamental do solo, as quais influenciam suas propriedades físico-químicas e suas funções biogeoquímicas de forma dinâmica.

Atualmente, os argilominerais conhecidos são divididos em 10 grandes grupos, caulinitas, serpentinas, talcos, pirofilitas, paligorsquitas-sepiolitas, esmectita e vermiculitas, ilitas e cloritas, os quais dividem 56 espécies aprovadas pela Associação Internacional de Mineralogia (IMA⁷). Além dessas 56 espécies, existem outras como as

⁶A hipótese mais aceita para a gênese do sistema solar foi sugerida em 1755 pelo filósofo alemão Immanuel Kant, desenvolvida em 1796 pelo matemático francês Pierre-Simon de Laplace e atualizada em 1945 pelo físico e filósofo alemão Carl Friedrich von Weizsäcker. Kant sugeriu que uma nuvem de gás interestelar, giratória e de proporções gigantescas (a nebulosa solar), colapsou e deu origem ao sistema solar, ou seja, o sol, os planetas, as luas e os corpos menores (cometas e asteroides).

⁷Mais informações a respeito da Associação Internacional de Mineralogia disponível em: <https://www.ima-mineralogy.org/>.

fases do conjunto de argilominerais interestratificados⁸, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e outras fases não cristalinas.

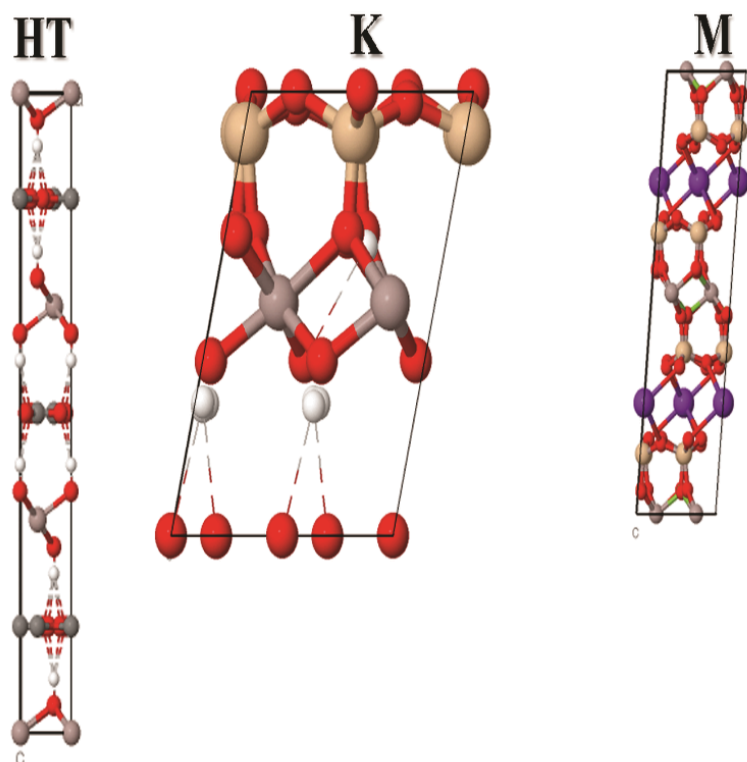
Segundo dados de Ito e Wagai (2017), dentre os minerais gibbsita, caulinita, illita/mica, esmectita, vermiculita, clorita, óxido de ferro, quartzo e fases não cristalinas, o argilomineral mais abundante da crosta terrestre, tanto para solos superficiais quanto para o subsolo, é a caulinita.

A caulinita é o principal argilomineral presente no caulim, uma argila assim nomeada devido a sua origem nos antigos depósitos da montanha Kao-ling na China entre os séculos 6 e 7, para fabricação das porcelanas juntamente ao feldspato e o quartzo. A caulinita tem uma estrutura tridimensional e é classificada como um filossilicato de camada dupla 1:1 (tetraedro-octaedro – TO), ou seja, uma lâmina da camada dupla é um octaedro de alumínio semelhante à gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) e a outra lâmina um tetraedro de silício (silicato SiO_4^{4-}), as quais compartilham oxigênios apicais dos tetraedros (HORVÁTH; KRISTÓF; FROST, 2010; MURRAY, 1991; ZSIRKA *et al.*, 2016), conforme observado na Figura 1.

A Figura 1 apresenta as células unitárias bidimensionais dos argilominerais hidrotalcita (**HT**), caulinita (**K**) e muscovita (**M**) (células unitárias iguais a $a = 1$; $b = 1$ e $c = 1$, alinhado em b). A fase cristalina **HT** (esfera branca - hidrogênio; esfera vermelha - oxigênio; esfera cinza - carbono; e esfera branca acastanhada - alumínio ou magnésio) tem fórmula $(\text{Mg}_{0,667} \text{Al}_{0,333}) (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0,167} (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$; a fase **K** (esfera branca - hidrogênio; esfera vermelha - oxigênio; esfera marrom clara - alumínio; e esfera laranja clara - silício) tem a fórmula $\text{Al}_2 (\text{Si}_2\text{O}_5) (\text{OH})_4$ e a fase **M** (esfera branca - hidrogênio; esfera vermelha - oxigênio; esfera marrom clara - alumínio; esfera laranja clara - silício; esfera roxa - potássio; e entre os traços verdes - flúor) tem a fórmula $\text{K}_{0,932} \text{Al}_2 (\text{Al}_{0,932} \text{Si}_{3,068} \text{O}_{10}) ((\text{OH})_{1,744} \text{F}_{0,256})$.

⁸Minerais interestratificados são caracterizados por apresentarem sequências de camadas, no plano 00ℓ , com estrutura diferenciada, e.g. partículas cuja estrutura é composta de camadas do tipo 1:1 e 2:1 expansível são normalmente associadas aos interestratificados caulinita-esmectita (BERGAYA; LAGALY, 2001; MURRAY, 1991).

Figura 1 – Estruturas em 2 dimensões dos argilominerais: **HT** (hidrotalcita), **K** (caulinita) e **M** (muscovita)



Fonte: adaptado do *software* CCDC (THE CAMBRIDGE...,2001).

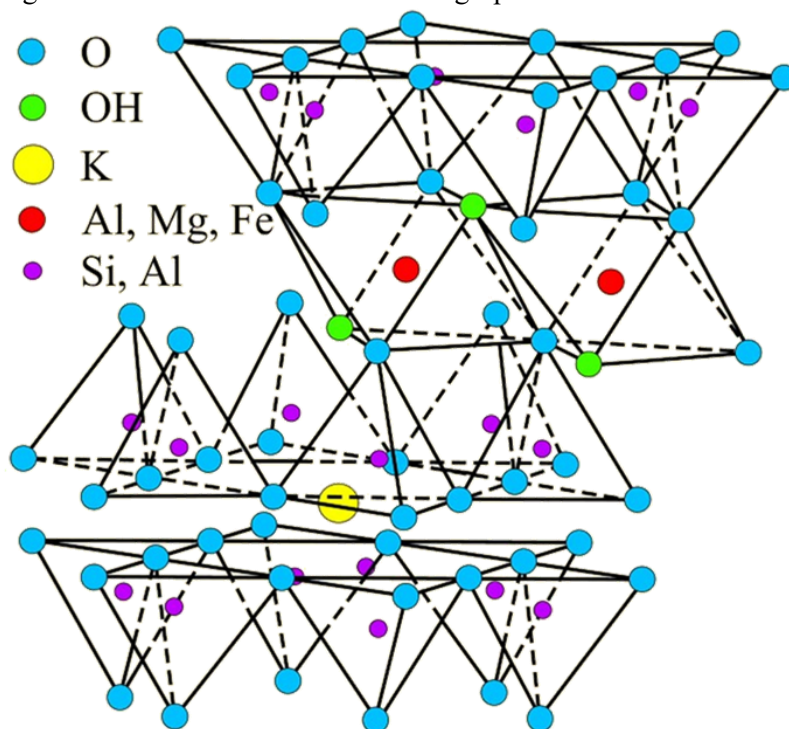
Uma das propriedades dos argilominerais que os tornam atrativos é a capacidade de troca catiônica (CTC⁹). A CTC da caulinita varia de 3 a 15 meq por 100 g (3 a 15 mmol_c por 100 g), ou seja, na média a 100 g de caulinita é capaz de trocar de 3×10^{-3} a 15×10^{-3} mol de carga de cátions trocáveis. No entanto, a CTC da caulinita é diretamente proporcional ao pH do meio, ou seja, quanto maior o pH maior a CTC, uma vez que as cargas nas bordas e as hidroxilas superficiais dependem da concentração de íons H_3O^+ , portanto é considerada CTC variável (BERGAYA; LAGALY, 2001, 2006).

Além da caulinita, alguns minerais secundários presentes nos solos são a hidrotalcita e a muscovita mostrados na Figura 1, além dos minerais primários (resistentes às intempéries) e os óxidos (Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O e CaO) obtidos a partir de sais ferromagnesianos e solúveis durante os processos de intemperismo (BERGAYA; LAGALY, 2006; GRIM, 1962). Muitas das pesquisas e estudos relacionados a materiais argilosos e argilominerais referem-se aos grupos das caulinitas e das esmectitas devido à sua abundância, disponibilidade e preço relativamente baixo, garantindo um uso futuro contínuo e renovável (MURRAY, 1991).

⁹CTC corresponde à soma das cargas negativas nas partículas da fração argila e matéria orgânica que tem capacidade de reter cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} e H^+).

Por outro lado, pertencente ao grupo das ilitas, o argilomineral muscovita¹⁰ tem uma estrutura básica composta por uma unidade de uma folha tetraédrica de silicato, uma folha octaédrica de semelhante à gibbsita e uma folha tetraédrica de silicato, ou ainda, uma estrutura 2:1 em TOT¹¹, na qual os cátions de Si^{4+} são substituídos por Al^{3+} resultando uma deficiência de carga na rede cristalina, a qual é balanceada por cátions K^+ nos espaços interlamelares, ou seja, entre as camadas onde está encaixando nos espaços hexagonais formados entre os oxigênios dos tetraedros, como mostrado na Figura 2, que apresenta a estrutura básica tridimensional desse grupo.

Figura 2 – Estrutura tridimensional do grupo das ilitas



Fonte: adaptado de Grim (1962).

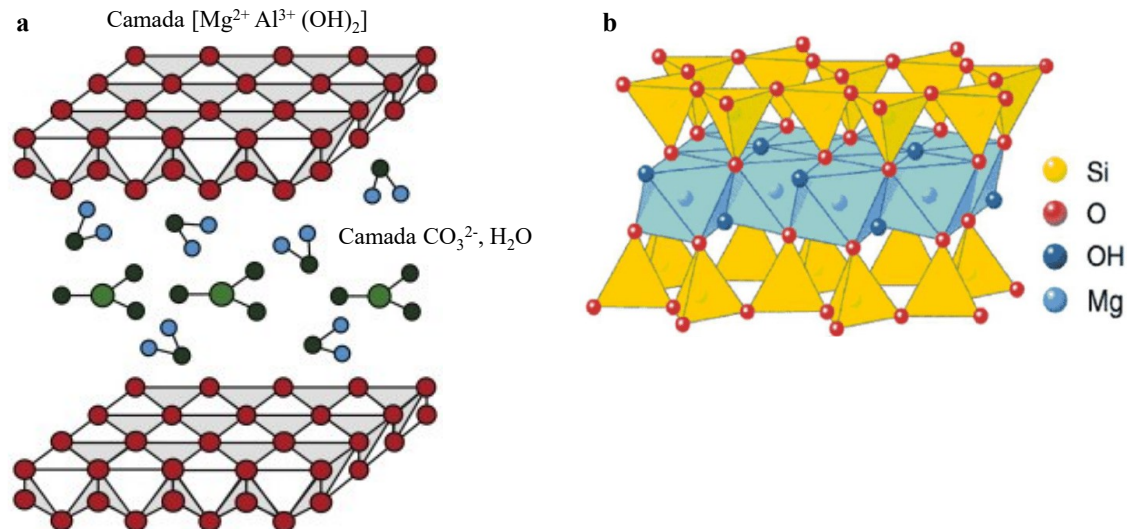
Diferentemente dos argilominerais silicatos, a hidrotalcita (Figura 3a), ou ainda hidrotalcita de carbonato de Mg-Al, é um hidróxido duplo lamelar (HDL) de ocorrência natural semelhante ao talco (Figura 3b) (-talc-) e seu alto teor de água (hidro-). Os carbonatos presentes nos espaços interlamelares são fracamente ligados, portanto a hidrotalcita é classificada como uma argila aniônica, diferentemente da muscovita e da

¹⁰O grupo das ilitas, de forma geral, possuem uma CTC permanente, na qual a substituição isomórfica independe do pH do meio, média entre 10 e 40 mmolc por 100 g e são consideradas expansivas quando hidratadas (moléculas de H_2O podem ocupar os espaços interlamelares).

¹¹Tetraedro-Octaedro-Tetraedro.

montmorilonita, argilas catiônicas e da caulinita, argila considerada eletricamente neutra.

Figura 3 – Estruturas tridimensionais do grupo **a)** das hidrotalcitas (HDLs) e **b)** do talco



Fonte: adaptado de **a)** Yang *et al.* (2013) e **b)** Oliveira e Paiva (2017).

2.1.1 Caracterização

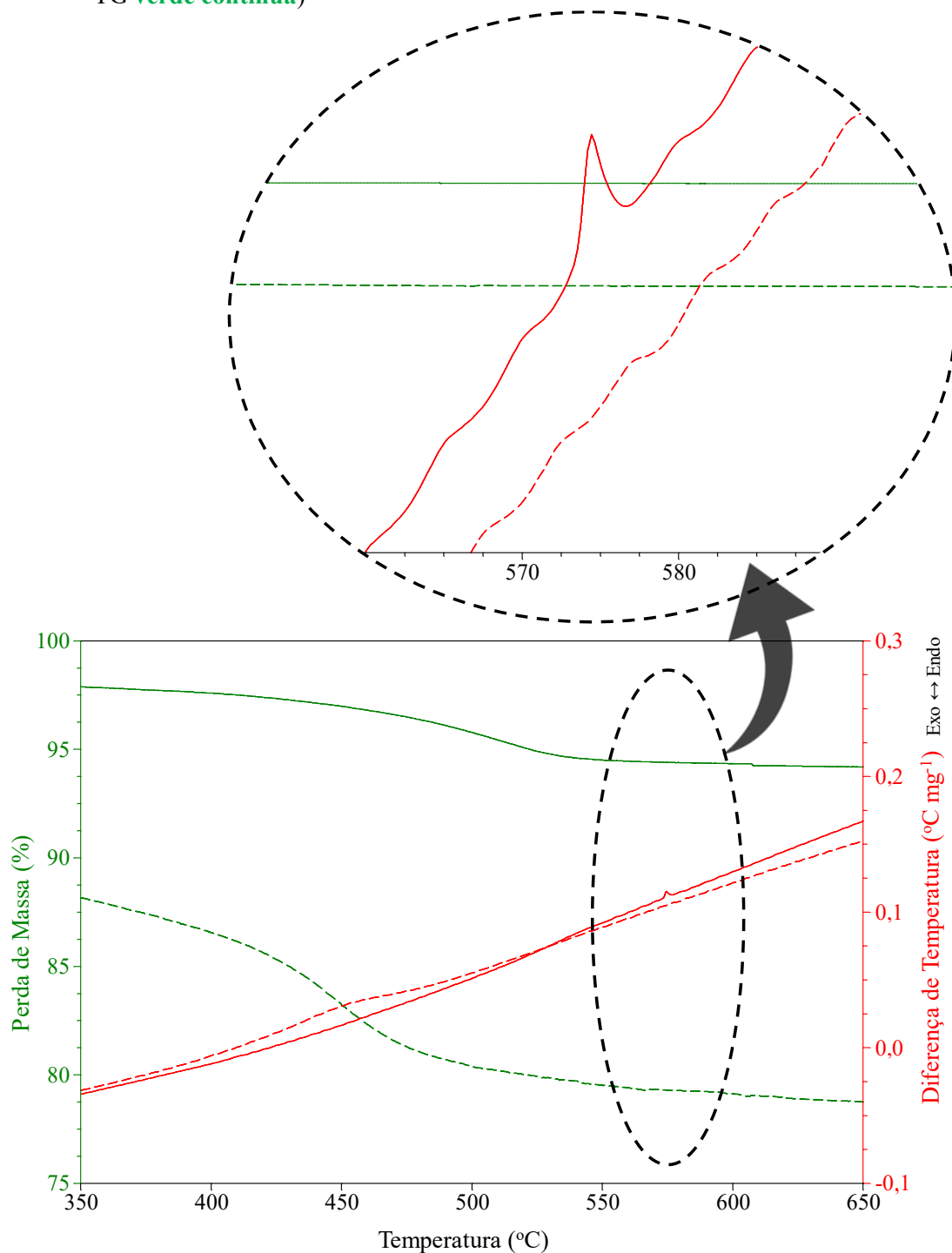
2.1.1.1 Análise térmica

Em 1887 Henry Le Chatelier publicou o artigo “*De l'action de la chaleur sur les argiles*”, no qual abordou o princípio da caracterização e separação de classes de argilominerais utilizando-se de termopares de Pt e Pt-Rh e método fotográfico obtendo como resposta as temperaturas específicas de desidratação para cada argilomineral estudado: haloisita, alofano, caulinita, pirofilita e montmorilonita (LE CHATELIER, 1887).

A desidratação¹² é uma das principais características dos argilominerais que as técnicas de análise térmica (IONASHIRO, 2005) são capazes de mensurar, quer seja por medição de massa (TGA), por diferença de temperatura (DTA), exemplo na Figura 4, por diferença de calor (DSC), por propriedades de desempenho mecânico (DMA) ou por análise dos gases evoluídos durante o aquecimento (EGA, normalmente acoplado com técnicas de detecção como espectrometria de massas ou absorção na região do infravermelho).

¹²Existem três tipos de desidratação de argilas, a da água superficial fracamente ligada, a da água intercalar fortemente ligada e a da água de constituição (geralmente chamada de desidroxilação).

Figura 4 – Curvas TG/DTA de mistura de argilas, minerais e óxidos separadas em duas frações: **a)** fração argila (curva DTA **vermelha pontilhada**/ curva TG **verde pontilhada**) e **b)** fração areia grossa (curva DTA **vermelha contínua**/ curva TG **verde contínua**)



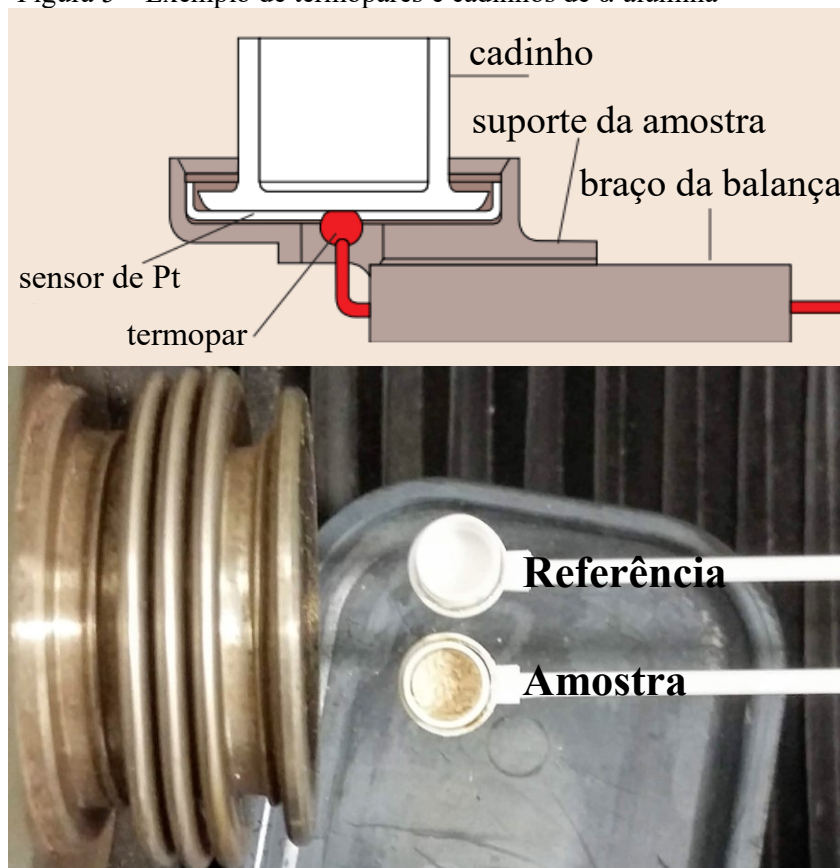
Fonte: autoria própria.

Além dos eventos de desidratação, outros como transição de fase cristalina, oxirredução, transição vítrea, entre outros, podem ocorrer durante o aquecimento programado nas técnicas de análise térmica. O exemplo clássico de transição cristalina

para argilas e minerais, é o evento endotérmico da transição alotrópica $\alpha \rightleftharpoons \beta$ do quartzo próximo a 575 °C, o qual se expande a partir dessa temperatura, sendo essa uma reação reversível¹³, diferentemente do evento em 450 °C, o qual conta com uma perda de massa significativa relativa à desidroxilação de fase argilosa presente (PEREIRA *et al.*, 2014), como apresentado no destaque das curvas DTA da Figura 4, o quartzo sendo o principal componente da matriz de areia grosseira após fracionamento, em condições de atmosfera de ar sintético, massa de amostra de aproximadamente 9,0 mg, razão de aquecimento (v_h) de 2,5 °C min⁻¹ e vazão do gás de arraste de 100 mL min⁻¹.

A técnica acoplada de TG/DTA, além de fornecer informações a respeito da perda de massa com aumento programado de temperatura pelas balanças, também fornece informação do calor envolvido pela diferença de temperatura registrada nos termopares (referência e amostra), como observado na Figura 5.

Figura 5 – Exemplo de termopares e cadinhos de α -alumina



Fonte: fotografia de autoria própria e ilustração adaptada do manual TA Instruments SDT 2960 Simultaneous¹⁴.

$575 \text{ °C}, v_h = -10 \text{ °C min}^{-1}$
¹³ $Q(\alpha) \rightleftharpoons Q(\beta)$

$575 \text{ °C}, v_h = +10 \text{ °C min}^{-1}$

¹⁴Catálogo do equipamento disponível em: <https://bit.ly/2FRO1A6>. Acesso em: 03 jan. 2020.

2.1.1.2 Técnicas espectroscópicas

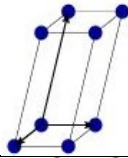
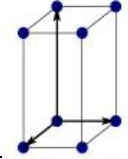
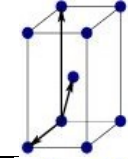
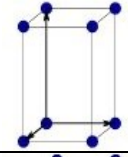
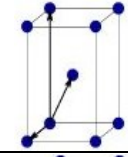
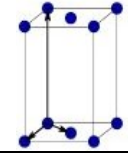
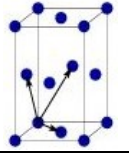
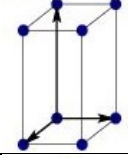
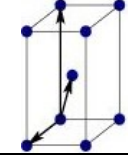
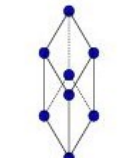
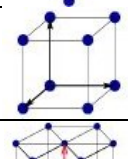
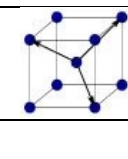
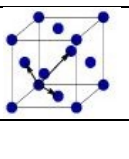
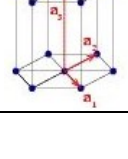
2.1.1.2.1 Difractometria de Raios X

Linus Pauling (1930) propôs o primeiro modelo da rede de silicatos, em 1952 George William Brindley identificou argilominerais por difratometria de Raios X (XRD), porém foi somente em 1954 que William Davis Johns, Ralph Early Grim e William Frank Bradley conseguiram realizar uma estimativa quantitativa de argilominerais utilizando-se métodos de difratometria de Raios X para complementar os dados de DTA disponíveis na literatura, pois estes autores “*sugeriam que a técnica de DTA comprovava pouco valor nos estudos de misturas complexas de argilominerais e que identificava apenas algumas das principais variações significativas na composição de misturas de argilominerais durante o aquecimento*” (JOHNS; GRIM; BRADLEY, 1954, p. 242, tradução dos autores).

Considerando-se a morfologia dos argilominerais, esses possuem clivagem (001) e, além disso, como já citado anteriormente, sua construção é dada em duas partes: as folhas tetraédricas (**T**) e as folhas octaédricas (**O**), as quais podem se ligar e formar minerais anisotrópicos¹⁵ com plano **TO**, como nos argilominerais 1:1, ou plano **TOT**, como nos argilominerais 2:1 (BERGAYA; LAGALY, 2001, 2009). Esses minerais anisotrópicos são divididos em dois grandes grupos: os uniaxiais com dois índices de refração principais (minerais que cristalizam nos sistemas trigonal, tetragonal e hexagonal) e biaxiais com três índices de refração principais (minerais que cristalizam nos sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclinico), como apresentado no Quadro 1.

¹⁵Anisotropia: propriedade de moléculas e materiais a exibir variações nas propriedades físicas ao longo de diferentes eixos moleculares da substância (IUPAC Gold Book).

Quadro 1 – Resumo das redes de Bravais

Rede de Bravais	Parâmetros	Simplex	Corpo centrado	Base centrada	Face centrada
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Trigonal (Romboédrico)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$				

Fonte: adaptado de Callister (2016)

No entanto, a quantificação de argilominerais é complexa quando se compara às abordagens quantitativas de minerais isotrópicos¹⁶, uma vez que os argilominerais possuem estruturas peculiares, como as várias espécies dos diversos grupos¹⁷ contendo ou não defeitos. Segundo Zhou *et al.* (2016), essa complexidade na quantificação dos argilominerais derivam, principalmente, de algumas características singulares de cada grupo, como:

- Variabilidade na composição química devido:

¹⁶Em um mineral isotrópico – um mineral opticamente homogêneo – o índice de refração é constante independente da direção considerada, ou seja, o raio de luz se propaga com a mesma velocidade em todas as direções. Uma quantidade que é independente da direção. Anisotrópico e não isotrópico referem-se a quantidades que dependem da direção (IUPAC Gold Book).

¹⁷Podem variar em composição química e em termos de efeitos de orientação cristalográfica preferencial.

- à substituição isomórfica (nos argilominerais 2:1, o Si^{4+} na folha **T** é geralmente substituído por Al^{3+} e, na folha **O**, Al^{3+} é substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+}) modificando os padrões de difratometria de Raios X, e
- aos cátions interlamelares trocáveis de alguns argilominerais, como Ca^{2+} ou Na^+ da montmorilonita, afetarem a posição das reflexões características durante a quantificação;
- As estruturas serem variáveis devido:
 - aos diferentes tipos de interstratificação de camadas, e
 - aos vários defeitos que comprometem a periodicidade tridimensional;
- Diferentes orientações cristalográficas preferenciais devido:
 - à orientação das partículas de argilominerais afetar a intensidade da reflexão de Bragg (Equação 1 e Figura 6) no difratograma de Raios X de amostras em pó,

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

Onde n = número natural,

λ = comprimento de onda da radiação incidente,

d = distância entre planos atômicos, e

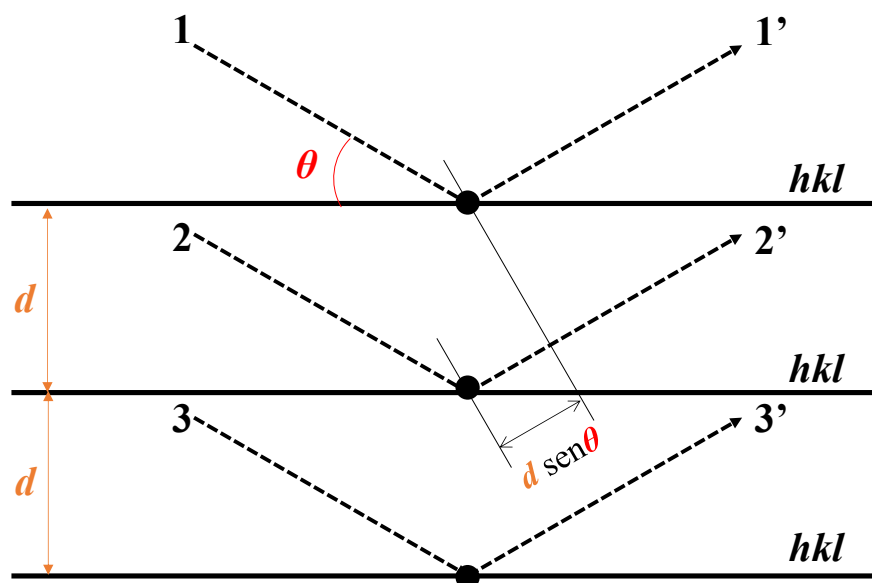
θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

- à maioria das partículas de argilominerais exibe hábito laminar (*platy*) e, normalmente, os métodos de preparação, como carregamento frontal (*front loading*¹⁸), geralmente produzirem orientação preferencial,
- à orientação preferencial ser uma importante fonte de incerteza na análise quantitativa de argilominerais e, portanto, devem ser minimizados por meio da utilização de métodos matemáticos¹⁹.

¹⁸*Front loading* significa pressionar o pó na cavidade do porta amostra com uma lâmina de vidro fosco, aplicando uma força normal e um movimento de cisalhamento para tornar a superfície do pó lisa e plana.

¹⁹Métodos matemáticos como por exemplo por funções matemáticas de refinamento (e.g., o método de Rietveld, o qual utiliza dados cristalográficos calibrados, e o método de soma total de padrões, o qual utiliza padrões puros pré-registrados).

Figura 6 – Interferência entre Raios X a nível planar



Fonte: adaptado de Bleicher e Sasaki (2000).

A abordagem quantitativa de argilominerais ainda é de grande complexidade, principalmente se tratando de misturas interestratificadas ou não e, possivelmente, com isso envolve grandes fontes de incertezas devido às várias composições, estruturas químicas e orientação cristalográfica preferencial. Além desses fatores, o preparo de amostra, o processamento de dados e a seleção de padrões para realização da difratometria de Raios X e consecutiva quantificação dos argilominerais são fatores humanos que interferem diretamente no resultado, apesar de serem métodos altamente precisos (ALBERS et al., 2002; MENEZES et al., 2009).

2.1.1.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As frequências vibracionais nos cristais geralmente variam entre 10^{12} e 10^{14} Hz. Muitas vezes, é conveniente relacioná-los a números de onda, denotados como $\bar{\nu}$, e definidos como o inverso correspondente ao comprimento de onda eletromagnético λ ($\lambda = \frac{c}{\bar{\nu}}$, com c a velocidade da luz). O comprimento de onda é geralmente expresso em cm e a unidade correspondente "cm⁻¹" leva a números de padrões vibracionais variando entre 10 e 4000 cm⁻¹ (BALAN; KLOPROGGE, 2017).

Para os argilominerais, alguns padrões vibracionais podem envolver o movimento quase-rígido de todo o grupo molecular relacionado à rede cristalina (modos externos de translação ou rotação), enquanto outros padrões correspondem à

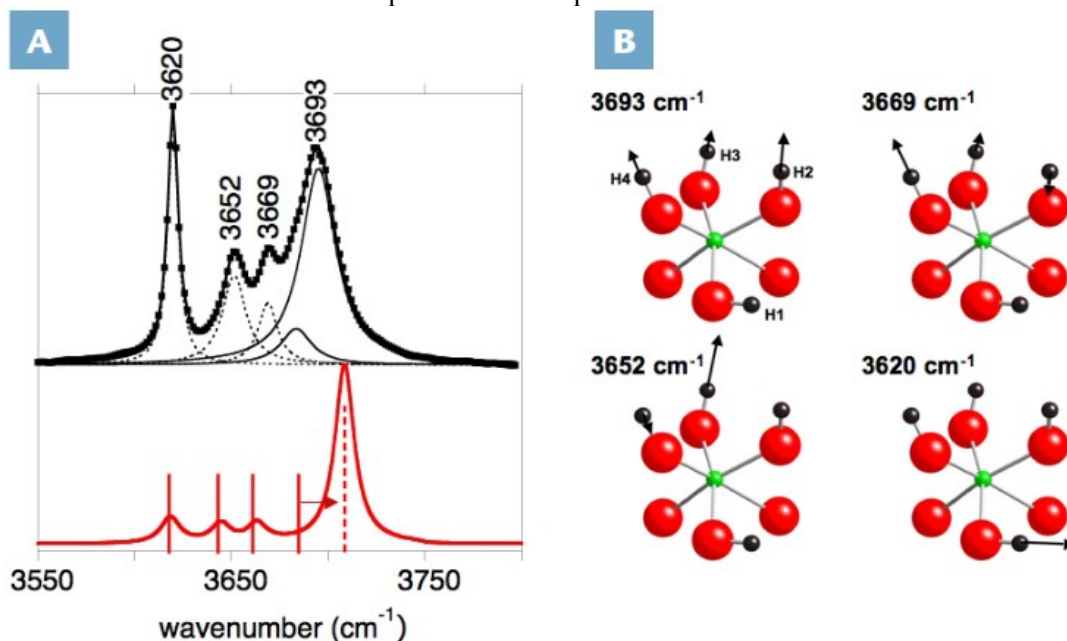
deformação de cada grupo molecular (modos internos). Modos de estiramento ou de flexão abrangem as modificações nos comprimentos ou ângulos da ligação, respectivamente, e esse tipo de descrição é conveniente para lidar com sistemas pouco simétricos ou desordenados. Geralmente, os modos internos são observados a relativas altas frequências e qualificados como modos rígidos (*hard modes*), como as vibrações do estiramento de Si-O ($\bar{\nu} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) ou do estiramento de O-H ($\bar{\nu} \approx 3600 \text{ cm}^{-1}$) (SALJE *et al.*, 2000).

Para os minerais hidratados, os modos de estiramento OH são comumente notados em frequências expressivamente maiores do que os outros modos, devido à massa do átomo de hidrogênio ser pequena. Sendo assim, essas frequências são sensíveis ao ambiente molecular dos grupos OH, dependendo da resistência da ligação de hidrogênio, mas também sensível às substituições iônicas próximas. Os modos vibracionais de cristais de argilominerais podem envolver convolução entre o movimento vibracional de grupos moleculares não equivalentes. Por exemplo, os modos de estiramento OH dos polimorfos de caulinita (nacrita, diquita e caulinita) exibem alterações significativas que podem ser atribuídas a um esquema de convolução diferente entre os grupos OH não equivalentes de sua estrutura, como observado na Figura 7 a convolução dos sinais dos hidrogênios 2, 3 e 4 (Figura 7B) e a diferença entre os espectros experimental (**linha preta**) e teórico (**linha vermelha**) na Figura 7A.

Os minerais de caulim, por exemplo, têm padrões vibracionais muito semelhantes na região de 1400 a 400 cm^{-1} . Ainda, segundo Balan e Kloprogge (2017), as vibrações de estiramento de Si-O fornecem várias bandas fortes, afiadas e bem resolvidas na região de 1120 - 1000 cm^{-1} . As vibrações de estiramento antissimétricas no plano Si-O-Si resultam em duas bandas fortes entre 1037 e 1033 cm^{-1} e entre 1012 e 1002 cm^{-1} , enquanto que a banda de estiramento das ligações apicais Si-O é próxima de 1100 cm^{-1} . A banda de alta frequência de 1120 - 1116 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações simétricas de estiramento Si-O envolvendo os oxigênios basais. As bandas de flexão (deformação angular) de Al_2OH de minerais de caulim próximas de 915 e 935 cm^{-1} surgem de vibrações dos grupos OH internos e internos da superfície, respectivamente. Caulinita bem ordenada, diquita e nacrita exibem uma banda de deformação de grupos OH internos da superfície bem resolvida, enquanto apenas um ombro ou uma inflexão está presente nos espectros de caulinita desordenada e de haloisita. As bandas fracas em 755 e 697 cm^{-1} nos espectros de minerais de caulim estão relacionadas às vibrações perpendiculares de Si-O envolvendo, provavelmente, a

camada hidroxila da superfície. Duas bandas fortes próximas a 540 e 470 são devidas às vibrações dos grupos Si-O-Al⁴⁺ (Al⁴⁺ indica alumínio nas posições octaédricas) e Si-O-Si, respectivamente.

Figura 7 – (A) Espectro de absorção no infravermelho dos modos de estiramento de OH de uma amostra de caulinita bem ordenada (topo). Espectro de absorção teórico calculado para uma partícula de hábito laminar (*platy*) em uma matriz de KBr é apresentado em vermelho (abaixo). (B) Padrões de deslocamento atômico dos quatro modos de estiramento de OH correspondentes ao espectro teórico



Fonte: adaptado de Balan, Calas e Bish (2014).

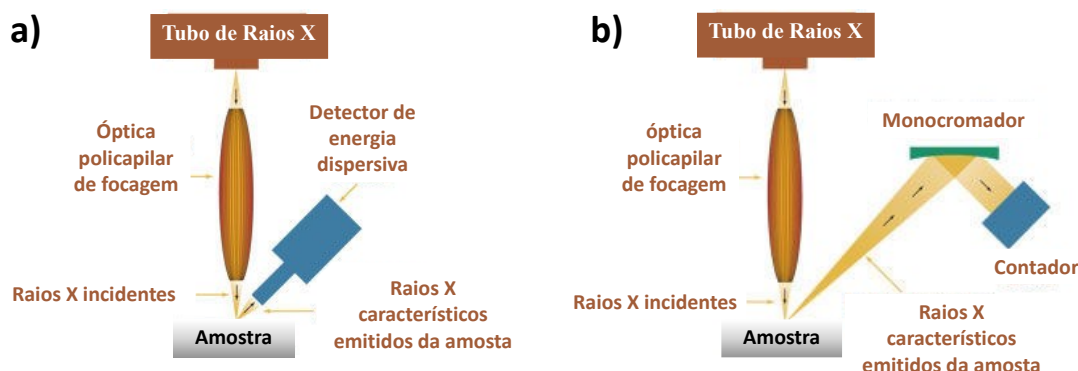
2.1.1.2.3 Técnica de análise direta por espectrometria de Fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda (WD/XRF)

As técnicas de análise direta são atraentes por serem consideradas sustentáveis e não se utilizar de etapa pré-analítica, ou seja, o preparo de amostra é mínimo e suas características físico-químicas são preservadas. No entanto, geralmente, as matrizes são complexas e as composições as mais variadas, como no caso de amostras ambientais, ou ainda mais especificamente, e.g., argilominerais em matrizes de solo.

Uma das técnicas de análise direta é a espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF), a qual apresenta-se como uma técnica analítica não-destrutiva para obter informações dos elementos na composição de diferentes materiais. Os sistemas de espectrômetros são geralmente divididos em dois grupos principais: os de energia dispersiva (ED-XRF) como apresentado na Figura 8a e os de dispersão em

comprimento de onda (WD/XRF) como apresentado na Figura 8b e a diferença entre eles é a detecção (SCAPIN, 2003).

Figura 8 – Esquemas dos sistemas de fluorescência de Raios X **a)** por energia dispersiva e **b)** por comprimento de onda dispersivo



Fonte: adaptado de XOS® (2020).

A técnica de WD/XRF baseia-se na incidência de um feixe de Raios X na amostra para produção de radiações fluorescentes provenientes de transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas dos átomos, as quais são características para cada elemento da tabela periódica. Tais radiações são difratadas por um cristal analisador (segundo a Lei da Bragg) e capturadas em um detector. Essa técnica é utilizada na detecção e determinação qualitativa e quantitativa de constituintes em baixas e altas concentrações, até em níveis de traços, em diversos tipos de materiais, incluindo argilominerais presentes em matrizes complexas de solos. Como principais vantagens, a técnica apresenta: a realização de análises químicas multielementares sem a utilização de curvas de calibração a partir do método de parâmetros fundamentais²⁰, tem alta sensibilidade, os procedimentos não são destrutivos e, geralmente, o preparo de amostra é rápido ou nenhum.

2.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura aplicada à identificação de argilominerais

Bohor e Hughes (1970) publicaram um artigo incentivando a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para identificação e qualificação de classes de argilominerais, devido aos diferentes hábitos laminares (*platy*) desses materiais. A partir desse trabalho, os autores provaram que a técnica é indispensável nos

²⁰Consiste em calcular a intensidade teórica dos elementos químicos por meio de amostras de composição química conhecida (próxima ou não da amostra) submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos, como excitação do tubo de Raios X e geometria óptica.

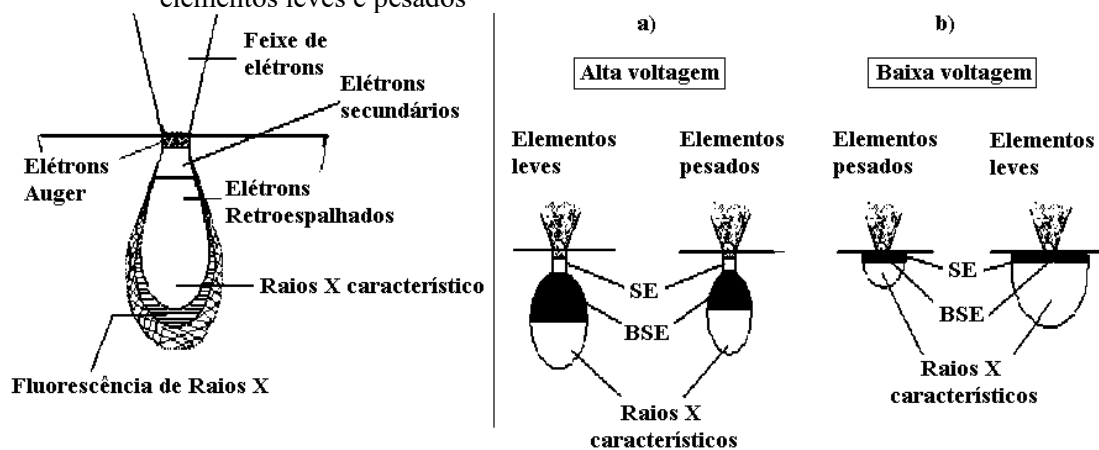
estudos de caracterização de minerais e argilominerais, devido à sua “*velocidade e facilidade de operação, alta ampliação e grande profundidade de foco para estudos de materiais e superfícies de granulação fina*” (BOHOR; HUGHES, 1970, p. 53, tradução dos autores).

A partir dessa publicação de Bohor e Hughes (1970) a técnica SEM se tornou indispensável para o estudo de tamanho e forma dos argilominerais, estrutura, textura e mecânica de seu crescimento (formação de camadas e seus hábitos cristalinos).

A análise de microscopia eletrônica de varredura de argilominerais (FERNANDES; SILVA, 2014; TOMBACZ; SZEKERES, 2004) é realizada pela interação entre o feixe de elétrons radiados na superfície do material a nível atômico e a resposta é dada pela dimensão do volume de interação formado, principalmente, pelos elétrons retroespalhados – mais energéticos – e elétrons secundários – menos energéticos – (elétrons refletidos) captados em um tubo de raio catódico sob mesma taxa de varredura, tendo uma superfície polida ou não, como mostrado na Figura 9.

A dimensão do volume de interação está diretamente relacionada à tensão de aceleração do feixe de elétrons primários emitidos pelo tubo de Raios X e do número atômico médio (ou densidade) da amostra. A dimensão da interação é maior para maiores voltagens de aceleração e menor para amostras com um número atômico mais elevado, e vice-versa, respectivamente.

Figura 9 – Volume de interação entre superfície da amostra e feixe de elétrons emitidos: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados



Fonte: Figura adaptada de Kestenbach e Botta Filho (1994).²¹

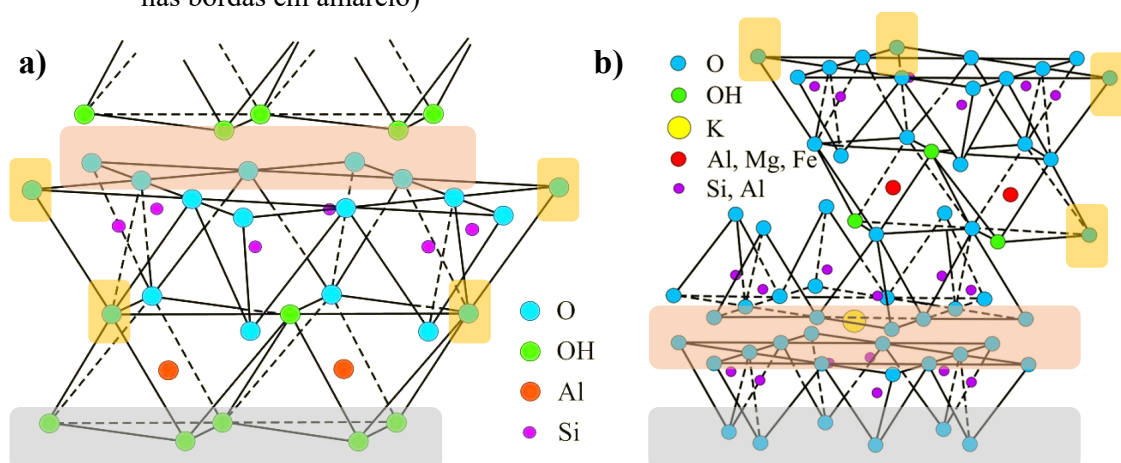
²¹SE são produzidos a partir da superfície da amostra, ou na parte superior do volume de interação e BSE vêm a partir da meia altura do volume de interação e os Raios X são gerados dentro da totalidade do volume de interação. Logo, a resolução espacial típica para a microanálise de Raios X em microscopia eletrônica de varredura é da ordem de poucos micrômetros.

2.1.2 Modificação de argilominerais e aplicações

A modificação dos argilominerais tem diversos objetivos desde a liberação controlada de um fármaco em determinado ambiente, e.g. com força iônica e pH ou temperaturas diferentes das condições normais, até a adsorção de cátions metálicos ou moléculas orgânicas para tratamento de água em atendimento à parâmetros físico-químicos de potabilidade.

Os principais procedimentos de modificação das estruturas de argilominerais consistem na abertura das lamelas ou até mesmo nas superfícies e bordas externas (Figura 10) como, por exemplo, por adsorção, troca iônica com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, troca iônica com cátions orgânicos, ligação de ânions inorgânicos e orgânicos, intercalação de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilares por diferentes tipos de *clusters* (e.g., $(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})^{7+}$ o qual possui a estrutura de Keggin com um átomo de Al tetraédrico no centro do cluster coordenado com 4 átomos de oxigênio), polimerização interlamelar ou intrapartículas e interpartículas, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação e tratamentos físicos (liofilização, ultrassom e plasma) (BERGAYA; LAGALY, 2001).

Figura 10 – Estruturas tridimensionais da **a)** caulinita e **b)** muscovita com os locais de possíveis modificações estruturais hachurados (superficial em cinza, interlamelar em laranja e nas bordas em amarelo)



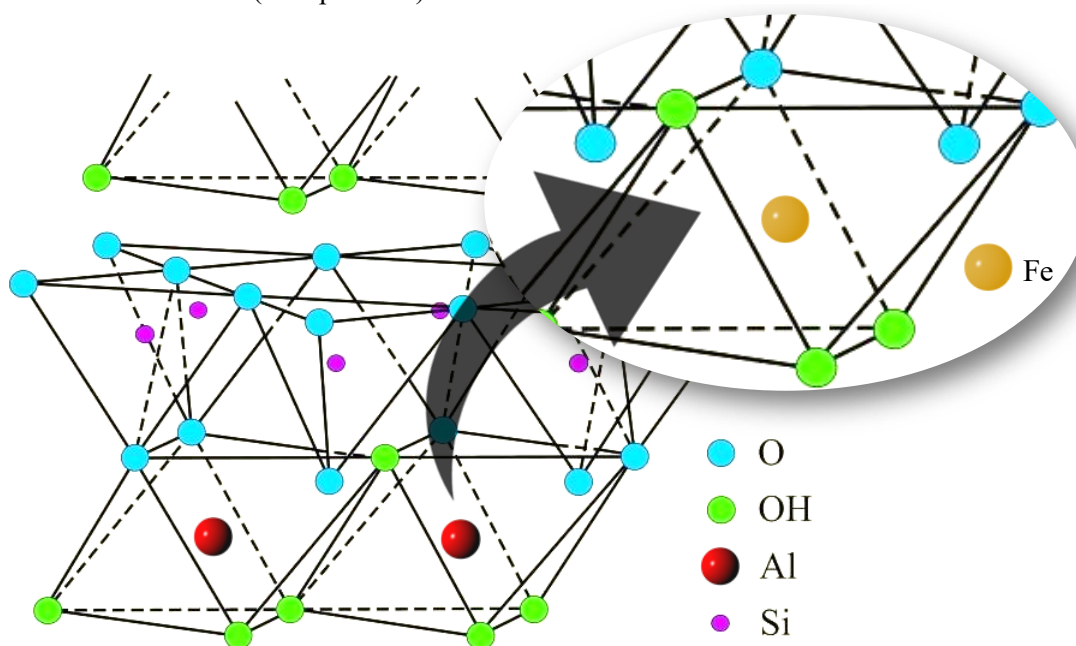
Fonte: adaptado de Grim (1962)

Além dos espaços passíveis de modificação estrutural, outro fenômeno físico-químico pode ocorrer simultaneamente às rotas de síntese de modificações, as substituições isomórficas, as quais consistem na substituição de um átomo por outro de tamanho semelhante em uma rede cristalina sem interromper ou alterar a estrutura

crystalina do argilomineral, podendo por exemplo, substituir Si^{4+} por Al^{3+} com o desenvolvimento de uma carga negativa líquida balanceada por cátions K^+ no espaço interlamelar da muscovita (Figura 10b).

Grande constituinte da fração argila dos solos devido ao alto grau de intemperismo, a caulinita tende a apresentar substituições isomórficas, nas quais os cátions de Al^{3+} são substituídos por Fe^{3+} em seus sítios octaédricos, como observado na Figura 11, as quais afetam os parâmetros das células unitárias da caulinita, alterando sua estrutura cristalina (PRANDEL *et al.*, 2015).

Figura 11 – Exemplo de substituição isomórfica em estrutura cristalina de argilomineral caulinita (Al^{3+} por Fe^{3+})



Fonte: adaptado de Grim (1962).

Apesar do grande número de estudos que mostram a viabilidade de modificar argilominerais expansivos 2:1, principalmente, a montmorilonita (FRANZIN *et al.*, 2018; LUPI *et al.*, 2018; PASTRE *et al.*, 2004), outra frente se desenvolve fortemente com os argilominerais não ou pouco expansivos, como a caulinita e a haloisita, para tratamento de águas residuais com efeitos microbicidas em tubulações de indústrias (FARHANIAN; HATAMI, 2017), remoção de corantes ácidos (HASHEMIAN; REZA SHAHEDI, 2013) ou até mesmo na retenção de radioisótopos (SADASIVAM; RAO, 2016).

Valášková *et al.* (2010) prepararam dois compósitos diferentes, um de montmorilonita pura modificado com nitrato de prata $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e o outro de

vermiculita pura e nitrato de prata $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ambos por 24 horas de agitação mecânica e ambos os compósitos apresentaram boa ação inibitória contra bactérias gram-positivas e negativas pela ação efetiva de partículas de prata intercaladas de 40-50 nm.

Karel, Koparal e Kaynak (2015) desenvolveram compósitos com capacidade bactericida a base de argilominerais naturais dopados com íons de prata e investigaram sua atividade bactericida pela difusão da Ag^+ liberada durante os testes de suscetibilidade. Esses experimentos mostraram que o argilomineral caulinita após o tratamento com ácido fosfórico tinha uma capacidade eficiente de reter Ag^+ , a ser liberada controladamente e, conseqüentemente, inibirá o crescimento de *E. coli*, assim como, os outros dois argilominerais naturais estudados, clinoptilolita e sepiolita.

Magaña *et al.* (2008) estudaram a atividade bactericida de montmorilonita pura **(a)** calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h e **(b)** triturada por 300 s. Após essa etapa de preparação as amostras **(a)** e **(b)** foram carregadas com prata iônica – proveniente de solução de AgNO_3 – por troca iônica por uma semana de agitação mecânica e mostraram que os íons de prata colapsaram completamente as lamelas e foram incorporados nos locais reativos de superfície e nas bordas do argilomineral e, mesmo assim, mostraram capacidade microbicida durante os testes de suscetibilidade.

2.2 PRATA IÔNICA COMO AGENTE INORGÂNICO BACTERICIDA

A prata, como muitos elementos da tabela periódica, tem como símbolo atômico a sigla Ag proveniente de uma palavra latina, a *Argentum*, e normalmente não é encontrada na forma de metal sendo obtida como subproduto da exploração de minérios²² de cobre e de chumbo. Tem como principal sal muito solúvel em água, o *Argentum Nitricum*, ou ainda, o nitrato de prata (AgNO_3), ou “cáustico lunar”, muito utilizado na indústria farmacêutica principalmente como antisséptico oftálmico, muitas vezes encontrado em formulações manipuladas de homeopáticos ou alopáticos e na própria indústria fotográfica para formação de halogenetos (ATKINS; JONES, 2012).

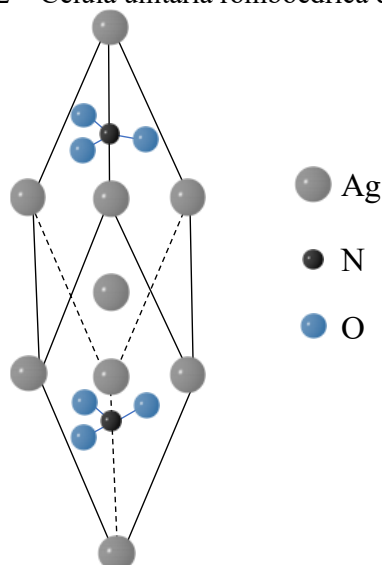
O sistema cristalino do AgNO_3 pode ser encontrado como trigonal (romboédrico) e os átomos estão distribuídos de acordo com a Figura 12 na proposta do

²²A prata está presente em mais de 120 formas de minerais, dentre eles pirargirita, argentita, acantita, cerargirita, galena argentífera, stromeyerita, tetraedrita, pearceita, proustita, stephanita, tennantita, polibasita, silvanita e prata nativa. Pode ser obtida também como subproduto na metalurgia do zinco, do ouro, do níquel e do cobre. Ela está muito menos disseminada que o ouro na natureza.

estudo de Meyer, Rimsky e Chevalier (1976). O AgNO_3 possui um ponto de fusão de aproximadamente $212\text{ }^\circ\text{C}$, possui uma transição cristalina próxima a $159,8\text{ }^\circ\text{C}$, a qual envolve a mudança da entropia²³ ($\sim 1,37$ unidades) e a formação de complexos iônicos incluindo o par iônico (Ag^+NO_3^-). Essa transição no estado sólido, é estável em atmosfera de ar até aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$ e se decompõe próximo de $440\text{ }^\circ\text{C}$ a Ag^0 , $\text{NO}_{x(g)}$ e $\text{O}_{2(g)}$. O AgNO_3 não é fotossensível, no entanto a presença de traços de matéria orgânica pode causar sua fotorredução.

Dentre os nitratos, o AgNO_3 é um dos dois mais solúveis em água a $20\text{ }^\circ\text{C}$ e, portanto, diferentemente de outros sais de prata como o sulfeto, fosfato e cloreto, $K_{ps} = 6,3 \times 10^{-50}$; $1,4 \times 10^{-16}$ e $1,8 \times 10^{-10}$, respectivamente. Sabendo disso e que as subunidades primárias básicas das células bacterianas são compostas por aminoácidos, carboidratos, ácidos graxos e nucleotídeos, os quais possuem em suas estruturas químicas: os grupos amino, carboxila, fosfato, sulfeto e tiol, os quais podem interagir de forma não seletiva com as espécies de prata, causando a lise celular, conforme o que se segue descrito na Figura 13.

Figura 12 – Célula unitária romboédrica do AgNO_3



Fonte: adaptado de Meyer, Rimsky e Chevalier (1976).

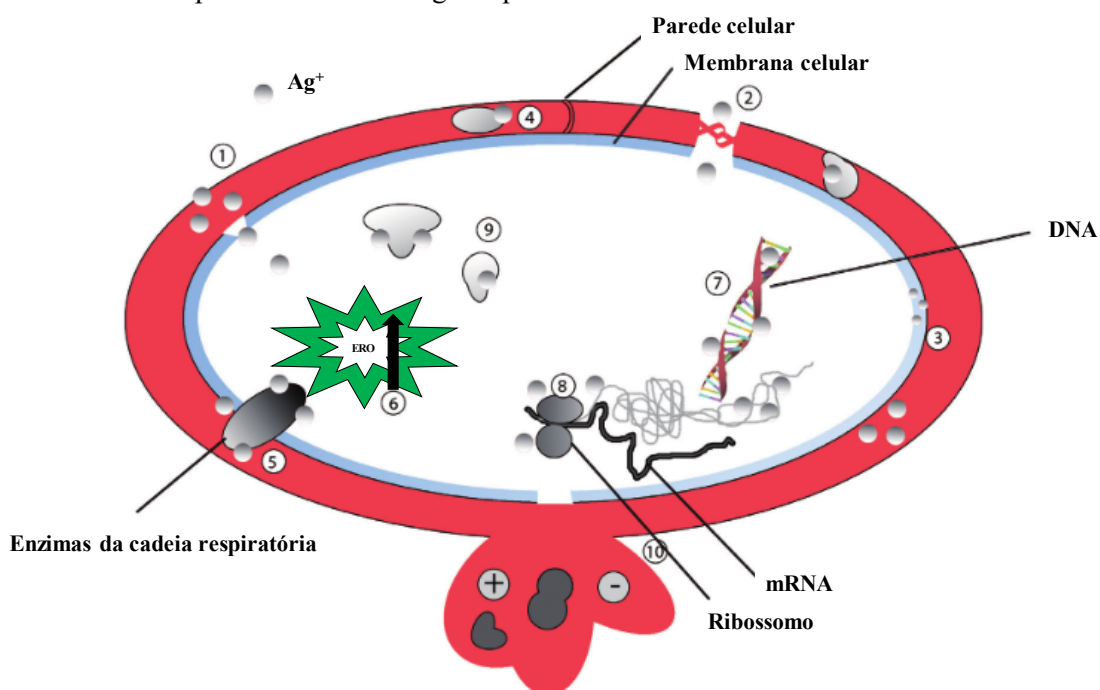
As espécies de prata (iônica, óxidos e nanoparticulada) têm atividade bactericida conhecida e tem uma variedade de aplicações, uma vez que sua toxicidade para células humanas é muito menor do que para diversas cepas de bactérias. As utilizações mais documentadas são tratamento profilático de queimaduras e na desinfecção de água em

²³Desorganização da rede cristalina, uma vez que os planos atômicos se distanciam para a formação do par iônico Ag^+NO_3^-

atendimento aos parâmetros microbiológicos de potabilidade. Contudo, os mecanismos de ação da prata sobre as células bacterianas são pouco conhecidos e existem poucas teorias dessa ação, e.g. como o mecanismo proposto por Kędziora e Sobik (2013) apresentado na Figura 13.

Na Figura 13, as etapas de alguns dos mecanismos de ação da prata na lise celular de bactérias são: **1)** ligação da Ag^+ à camada fosfolipídica da membrana celular; **2)** formação de poros nas conchas exteriores das bactérias, sua desestabilização e aumento da permeabilidade; **3)** acumulação de Ag^+ na membrana e parede celular; **4)** ligação da Ag^+ a grupos funcionais e ao centro ativo de enzimas e proteínas da parede celular; **5)** permutação facilitada pela presença de grupos tiol do citocromo b^{24} ; **6)** provocação de maior produção de espécies reativas de oxigênio (**ERO**); **7)** interação da Ag^+ com o DNA; **8)** interação Ag^+ -ribossomo; **9)** desnaturação de proteínas celulares; **10)** difusão descontrolada de íons, metabólitos e prótons para fora da célula bacteriana.

Figura 13 – Proposta de mecanismo de ação dos íons de prata em uma célula bacteriana no exemplo de uma bactéria gram-positiva



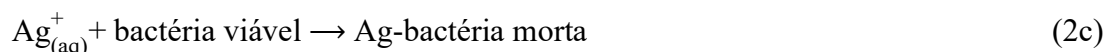
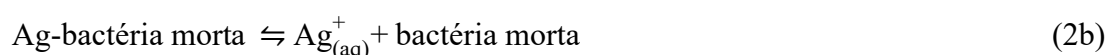
Fonte: adaptado de Kędziora e Sobik (2013).

A diferença entre as cepas de bactérias sensíveis e as resistentes à ação da prata durante os possíveis mecanismos é de que as mais resistentes apresentam um aumento

²⁴Proteína encontrada na mitocôndria de células eucarióticas.

na hidrofobicidade da superfície celular, ou seja, dificilmente a prata iônica hidratada permeará a membrana e a parede celular, logo não haverá interações entre as espécies de prata e os componentes das células bacterianas (CLEMENT; JARRETT, 1994).

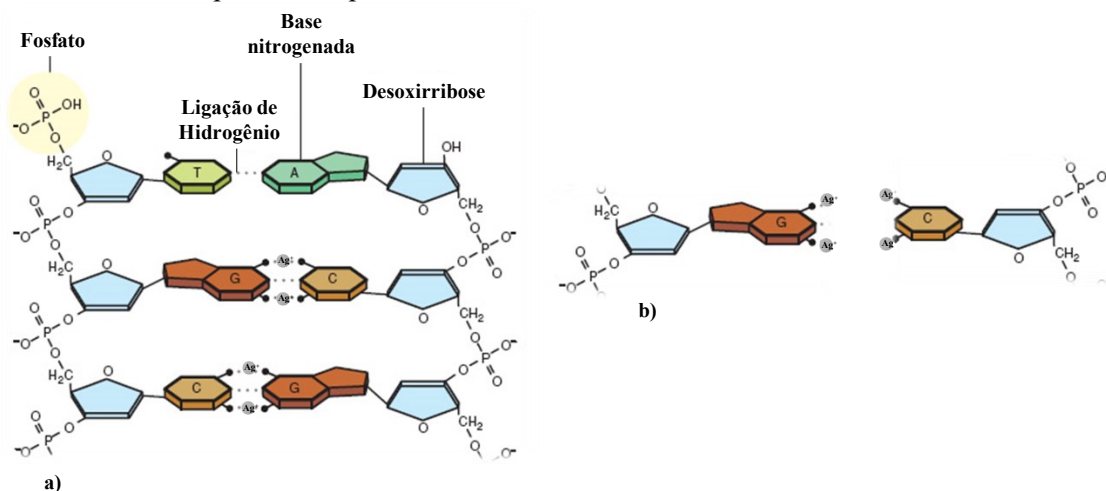
A liberação controlada de agentes bactericidas é uma característica desejável desses materiais em ambientes propícios à proliferação de colônias de microrganismos, assim, pode-se obter uma efetividade com a liberação lenta desses agentes, cujo a nível traço são tóxicos para as bactérias. A ação prolongada pela liberação controlada da prata também é relatada como um efeito zumbi, ou seja, “*bactérias que foram mortas pela prata mostram atividade biocida significativa em relação à população viável da mesma bactéria*”. Esse fenômeno zumbi acontece devido às características da ação biocida induzida pelos cátions metálicos, uma vez que a morte das células bacterianas não desativam as espécies de cátions metálicos, logo, a ação biocida é exercida repetidamente; e a biomassa inativa de células mortas de bactérias é utilizada como um reservatório eficiente para dar continuidade à liberação dos cátions metálicos, ou seja, isso é a expressão do princípio de Le Chatelier (WAKSHLAK; PEDAHZUR; AVNIR, 2015), conforme Equações 2:



A forma de interação entre íons de Ag^{+} e os grupos tiol (mercaptanas), como citado anteriormente, é devido à coordenação do cátion metálico pelos grupos sulfidríla (-SH), fazendo com que a estrutura tridimensional das proteínas sejam alteradas e os locais ativos de ligação sejam desativados, levando a defeitos funcionais no microrganismo. Além dos grupos sulfidríla, os íons Ag^{+} também formam complexos com os ácidos nucleicos e interagem preferencialmente com os nucleosídeos²⁵. Os íons Ag^{+} são “capturados” e ficam intercalados entre os pares de bases de purina e pirimidina (Figura 14a), fazendo com que as ligações de hidrogênio entre os pares de bases das cadeias de DNA antiparalelas sejam interrompidas e, assim, colapsando a estrutura helicoidal dupla (Figura 14b) (DAKAL *et al.*, 2016).

²⁵Ácidos nucleicos são compostos por duas estruturas básicas: os nucleotídeos e os nucleosídeos. Nucleotídeos compostos por base nitrogenada, uma pentose e o grupo fosfato e os nucleosídeos por apenas a base nitrogenada e uma pentose.

Figura 14 – a) Estrutura de DNA helicoidal interagindo com íons Ag^+ e b) estrutura helicoidal de DNA colapsada pela interação de íons Ag^+ e ligações de hidrogênio entre as bases purínicas e pirimidínicas



Fonte: adaptado da página Sou de Biológicas²⁶.

Assim, a prata tem sido amplamente utilizada em vários materiais com o objetivo de atuar como agente fungicida ou bactericida (KIM *et al.*, 2007; RAI; YADAV; GADE, 2009). Li *et al.* (2010) mostraram que as nanopartículas de prata afetam a curva de crescimento e que em um experimento de 7 dias a concentração inibitória mínima (CIM) foi de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ para bactérias *E. coli*. Além das inúmeras investigações que buscam elucidar o mecanismo de ação das espécies de prata, uma ampla aplicação desse composto, na forma iônica ou nanoparticulada, está presente principalmente na área de assepsia (AJAYAN, 2003; LI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2007; RAI; YADAV; GADE, 2009; SADASIVAM; RAO, 2016; ZHANG, X. *et al.*, 2016).

²⁶Disponível em: <https://bit.ly/2H5bnCY>. Acesso em jan. 2020.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Esse trabalho teve como objetivo principal sintetizar e caracterizar um novo compósito mineral estruturado a base de caulinita e íons Ag^+ e avaliar sua capacidade bactericida.

3.2 ESPECÍFICOS

Sintetizar de forma parcimoniosa²⁷ um compósito a base de caulinita modificada com íons prata em suspensão aquosa.

Caracterizar o compósito empregando as técnicas de:

- 1) análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA),
- 2) espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR/ATR),
- 3) difratometria de Raios X (XRD) e refinamento de Rietveld,
- 4) espectrometria de fluorescência de Raios X por comprimento de onda dispersivo (WD/XRF),
- 5) imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e análise química por Espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS).

Avaliar a capacidade bactericida do compósito contra cepas de *E. coli* pelo teste de difusão do disco.

²⁷**Parcimônia:** 1) Qualidade ou característica de parco. 2) Ato ou hábito de poupar; economia. **Parco:** 1) Que economiza ou poupa. 2) Que modera nos gastos e na alimentação; frugal, simples. 3) De pouca monta; escasso. **ANTÔNIMO:** desperdício, prodigalidade, profusão (DICIONÁRIO Michaelis).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL

O material bruto utilizado possui uma composição nominal de caulinita, filito (mistura de muscovita, caulinita e quartzo) e hidróxido de cálcio, utilizado em empresas que produzem velas para filtros de “barro”.

4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

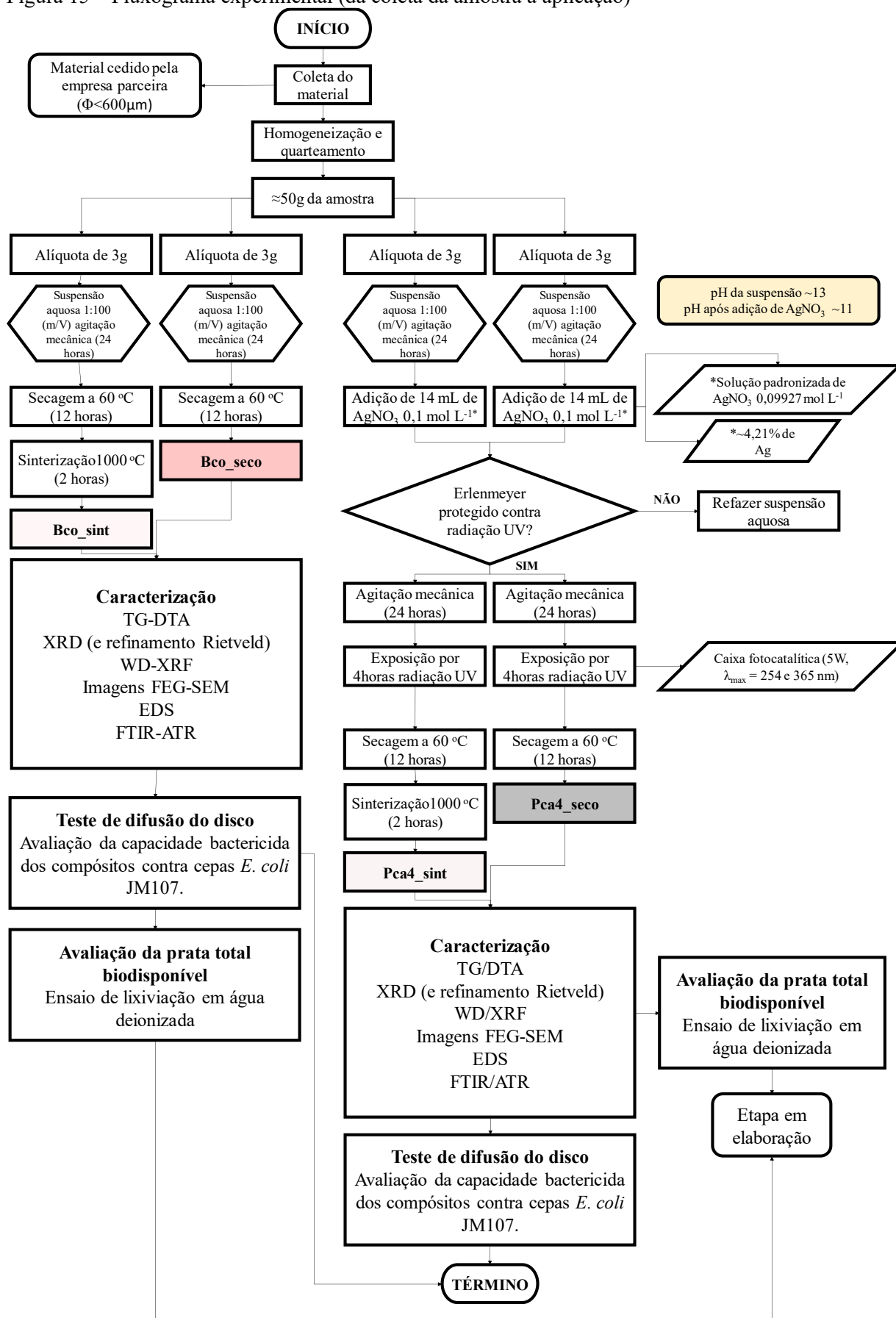
Após os procedimentos mencionados no fluxograma da Tabela 1 e Figura 15, todas as amostras de Bco, Pca4 e AgNO₃ foram homogeneizadas por pulverização com almofariz e pistilo para posterior análise no estado sólido. Os materiais foram acondicionados em dessecador à temperatura ambiente de (25,0 ± 2,0) °C em pequenos tubos adequadamente preservados e acondicionados para as posteriores análises de caracterização e aplicação.

Tabela 1 – Resumo descritivo das amostras sintetizadas

Amostra inicial	Procedimentos	Amostra final
Bco	Sem adição de AgNO ₃ , seco a 60 °C por 12 hr	Bco_seco
Bco	Sem adição de AgNO ₃ , seco a 60 °C por 12 hr e sinterizado, posteriormente a 1000 °C por 2 hr	Bco_sint
Bco	Sem adição de AgNO ₃ , seco a 60 °C por 12 hr, calcinado posteriormente a 450 °C, v _h = 10 °C min ⁻¹	Bco_450
Bco	Sem adição de AgNO ₃ , seco a 60 °C por 12 hr, calcinado posteriormente a 550 °C, v _h = 10 °C min ⁻¹	Bco_550
Pca	AgNO ₃ adicionado, exposição à radiação UV por 4 hr, seco a 60 °C por 12 hr	Pca4_seco
Pca	AgNO ₃ adicionado, exposição à radiação UV por 4 hr, seco a 60 °C por 12 hr, sinterizado, posteriormente a 1000 °C por 2 hr	Pca4_sint
Pca	AgNO ₃ adicionado, exposição à radiação UV por 4 hr, seco a 60 °C por 12 hr, calcinado posteriormente a 450 °C, v _h = 10 °C min ⁻¹	Pca4_450
Pca	AgNO ₃ adicionado, exposição à radiação UV por 4 hr, seco a 60 °C por 12 hr, calcinado posteriormente a 550 °C, v _h = 10 °C min ⁻¹	Pca4_550
AgNO_{3(s)}	Sal de AgNO ₃ pulverizado com almofariz e pistilo	AgNO_{3_p}

Fonte: autoria própria.

Figura 15 – Fluxograma experimental (da coleta da amostra à aplicação)



Fonte: autoria própria.

4.2.1 Gravimetria, análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Os experimentos de gravimetria foram realizados quatro vezes para as amostras Bco_seco e Pca4_seco sob condição de repetibilidade utilizando-se de alíquotas independentes de massa da amostra de aproximadamente 0,2 g a 1000 °C por 2 horas em um forno de mufla, $v_h \approx 0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (AMERICAN..., 2018; SADASIVAM; RAO, 2016). Os dados foram tratados utilizando-se de *software* Microsoft® Excel, utilizando-se do pacote Análise de dados e aplicando-se tratamento ANOVA: fator único. Os gráficos de distribuição normal foram construídos utilizando-se a função de distribuição normal para os intervalos²⁸.

As análises simultâneas TG/DTA foram realizadas utilizando-se o equipamento da TA Instruments, o SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA, para realizar as investigações do comportamento térmico dos compósitos sintetizados. As condições experimentais utilizadas para a obtenção das curvas TG/DTA das amostras (Bco_seco e Pca4_seco, vide Figura 15), foram: duas atmosferas gasosas (a primeira composta por ar sintético e a segunda por N₂ R); da temperatura ambiente a 900 °C; sob razão de aquecimento (v_h) de 10 °C min⁻¹; massa da amostra de aproximadamente 9,0 mg e vazão do gás de arraste de 100 mL min⁻¹. Os dados foram analisados utilizando-se de *software* TA Universal Analysis para cálculos de áreas, T_{pico} e T_{onset} .

4.2.2 Análise por difratometria de Raios X (XRD)

A caracterização dos compósitos sintetizados (Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint, vide Figura 15) foi realizada por um difratômetro do modelo Rigaku RINT2000. Este modelo utiliza ânodo rotativo de cobre, filtro de níquel e um detector linear D / teX Ultra 2 da Rigaku; goniômetro vertical RINT2000 e um trocador automático de amostras (10 amostras); modo de varredura contínuo $2\theta / \theta$ utilizando Raios X com tensão de 40 kV / 50 mA de corrente; um DivSlit de 1/4 graus, um DivH.L. Slit de 5 mm, SctSlit de 8,0 mm e RecSlit aberto de 5 a 100°; o tamanho do passo utilizado foi de 0,02° e a velocidade de varredura de 5° min⁻¹ (PAIVA-SANTOS, 1990; TITA, 2018).

²⁸Função =DIST.NORM.N(x; \bar{x} ;s;0), na qual x = valor do intervalo; \bar{x} = valor médio; s = desvio padrão amostral e 0 é um valor lógico que determina a forma da função. Se cumulativo for verdadeiro (=1), normal. DIST retorna a função de distribuição cumulativa; Se falso (=0), retornará a função de densidade de probabilidade.

4.2.3 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR/ATR)

Para obtenção dos espectros, foi utilizado um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two FTIR acoplado a um acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*). As medições foram realizadas na forma de varredura entre os números de onda de 4000 e 400 cm^{-1} , com vinte repetições automáticas. As amostras secas foram pressionadas no cristal de diamante do acessório ATR com medidor de força igual a 70N (*force gauge*²⁹) e as medições foram realizadas três vezes ($n = 3$ repetições) por amostra (KULIGIEWICZ *et al.*, 2015). A deconvolução das bandas dos espectros obtidos foi realizada utilizando-se a ferramenta – conforme descrito em Silva (2017) – do *software* OriginPro[®] 8 da OriginLab.

4.2.4 Análise por espectrometria de Fluorescência de Raios X por dispersão em comprimento de onda (WD/XRF)

A análise semi-quantitativa por WD/XRF foi realizada para obter a composição média relativa em óxidos a partir do algoritmo usado no método UniQuant. Cada amostra foi preparada pesando aproximadamente 0,08 g de cada amostra e pulverizando com aproximadamente 0,10 g de celulose microcristalina por diluição geométrica³⁰. Após realizada a diluição, os *pellets* foram preparados aplicando 80 kN de força por 2 minutos em uma prensa mecânica.

Utilizou-se um dispersor de comprimento de onda de fluorescência Perform-X ARL-X (WD/XRF) (Thermo Fischer, Madison, WI, EUA) para realizar a análise direta das amostras sintetizadas. As amostras foram irradiadas com emissão de Raios X fornecida pelo tubo Rh com potência máxima de 4200 W. Para todos os elementos avaliados neste estudo, apenas a transição eletrônica $K\alpha$ foi considerada (BABOS *et al.*, 2018).

²⁹Ajustada para que as intensidades mais fortes das bandas atingissem níveis detectáveis e apresentassem boa repetibilidade.

³⁰Após pulverizados, nesse caso, inicialmente adiciona-se 0,02g de celulose microcristalina a 0,08g do compósito, procede-se a homogeneização e assim por diante, de 0,02 em 0,02g, até finalização da homogeneização da celulose microcristalina com os materiais sintetizados.

4.2.5 Análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e espectroscopia de Raios X de energia dispersiva (EDS)

As imagens FEG-SEM dos compósitos sintetizados foram realizadas por um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software operacional PC-SEM v2.1.0.3, equipado com um modelo *Thermo Scientific Ultra Dry* com detectores de elétrons secundários, retroespalhamento e análise química (EDS), operando com o software NSS 2.3 (HUGGETT; SHAW, 1997).

Devido às amostras serem não condutoras e causarem alta carga nas imagens FEG-SEM, as amostras foram fixadas em suportes de metal (*stubs*) com o auxílio de um adesivo condutor (*ribbon*) e uma fina camada de ouro³¹ foi evaporada nas amostras para evitar essa alta carga quando exposto ao feixe de elétrons (uma cobertura de aproximadamente 5 nm de espessura) em equipamento da marca Bal-Tec SCD 050 *Sputter Coater* (YAYA *et al.*, 2017). Uma média de 5 imagens com diferentes ampliações foi obtida para cada amostra e a análise química por EDS foi obtida com uma ampliação de 7000x.

4.2.6 Avaliação da atividade bactericida pelo teste de sensibilidade ao disco

A atividade bactericida dos compósitos Pca4_seco, Pca4_450, Pca4_550 e Pca4_sint foi testada contra cepas de *E. coli* (designação de cepa: JM107) pelo teste de difusão do disco (CLINICAL..., 2015; MAGAÑA *et al.*, 2008). A suspensão aquosa de bactéria foi ambientada à temperatura ambiente e cultivada em meio LB Broth (Miller) a 37 °C durante 24 horas e a densidade óptica da suspensão foi ajustada para 0,515 a $\lambda = 562$ nm. Utilizando-se de uma alça de plástico estéril e flexível procedeu-se a inoculação de 120 μ L da suspensão bacteriana na superfície de placa de petri contendo meio de cultivo sólido ágar LB Broth (Miller), girando a placa a cada 60° para garantir um crescimento homogêneo em toda a placa.

As amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint foram prensadas (aproximadamente 0,2 g de massa de amostra a 80 kN por 2 minutos) em pastilhas de aproximadamente 1,3 cm de diâmetro e colocadas sobre a superfície das placas de ágar já contendo a suspensão da bactéria JM107. A largura da inibição do halo foi medida

³¹Filmes finos metálicos fornecem eliminação de carga para grandes superfícies de amostras não condutoras e altas correntes de feixe, reduzindo a relação sinal/ruído.

após 24 horas de incubação a 37 °C utilizando-se de paquímetro e a canamicina, também *peletizada*, foi utilizada como padrão.

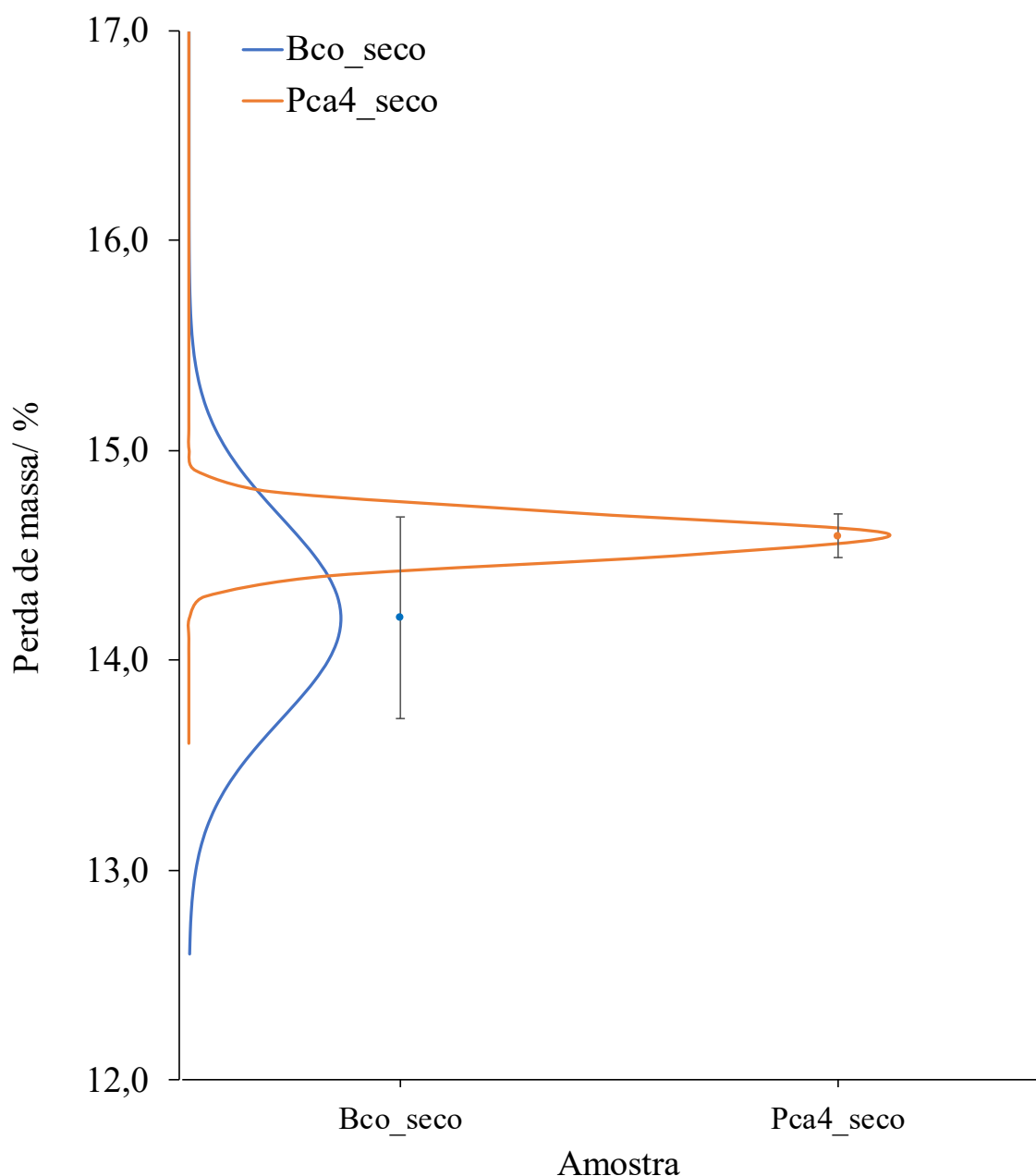
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA CLÁSSICA DA PERDA DE MASSA DE ÁGUA

A amostra Pca4_seco mostrou uma perda de massa de 14,2 % ($s = 0,5$ %), a qual é comparável à perda de massa da amostra Bco_seco de 14,6 % ($s = 0,1$ %), como pode ser visto pelas barras de desvio padrão mostrada na Figura 16 e pela análise de variância (ANOVA). Essas diferenças podem ser atribuídas pelo fato de haver maior teor de espécies de Ag não apenas nas superfícies dos argilominerais, mas também nos espaços interlamelares (VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2010). Sendo a presença de espécies de Ag inseridas nas regiões interlamelares e/ou na superfície dos argilominerais responsável pela remoção do conteúdo de água dos espaços superficial, interlamelar e desidroxilação.

Aplicando a análise de variância (ANOVA), os valores são considerados estatisticamente equivalentes, uma vez que o valor- p (0,17) é maior que o erro (nível de significância de 0,05) e $F_{\text{calculado}}$ (2,47) é menor que o $F_{\text{crítico}}$ (5,99), portanto aceita-se a hipótese de igualdade das variâncias (VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2010).

Figura 16 – Resultados do ensaio de gravimetria das amostras sintetizadas Bco_seco e Pca4_seco e distribuição dos resultados assumindo uma distribuição normal (— **distribuição normal** dos resultados para a amostra Bco_seco e — **distribuição normal** dos resultados para a amostra Pca4_seco)



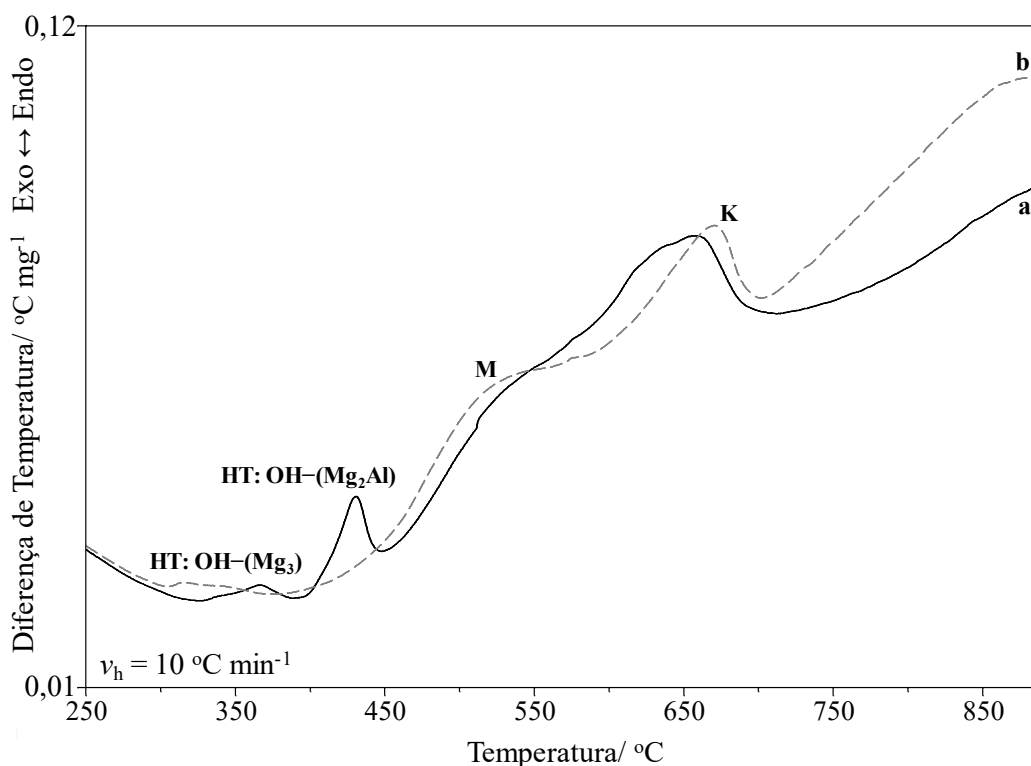
Fonte: autoria própria.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)

Os sinais das curvas DTA e DTG são apresentados apenas a partir de 250 °C na maioria das curvas, uma vez que antes dessa temperatura apenas sinais fracos e não discriminatórios da eliminação de água superficial mais fracamente ligada estão presentes.

A Figura 17 e a Tabela 2 mostram as curvas DTA e os dados de perda de massa e as temperaturas de pico (T_{pico}) para as amostras Bco_seco, Pca4_seco e $\text{AgNO}_3\text{_p}$ em atmosfera de N_2 .

Figura 17 – Curvas DTA das amostras Bco_seco (curva a) e Pca4_seco (curva b) em condições de atmosfera inerte (N_2); vazão de 100 mL min^{-1} , $m \approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Fonte: autoria própria.

Na Figura 17a tem-se a curva DTA da amostra Bco_seco obtida na atmosfera de N_2 , a qual mostra quatro eventos endotérmicos principais. Estes quatro eventos ocorrem nas seguintes temperaturas: primeiro em, $T_{\text{pico}} = 367 \text{ }^\circ\text{C}$, como um sinal endotérmico largo e fraco foi atribuída à desidroxilação da hidrotalcita (**HT**) da estrutura $\text{OH}-(\text{Mg}_3)$; o segundo em, $T_{\text{pico}} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, um evento mais acentuado (formato de pico) atribuído à desidroxilação da **HT** da estrutura $\text{OH}-(\text{Mg}_2\text{Al})$; terceiro em, $T_{\text{pico}} = 520 \text{ }^\circ\text{C}$, como um sinal endotérmico largo (formato de ombro) foi atribuído à desidroxilação do argilomineral muscovita (**M**) (GAINES; VEDDER, 1964); e o quarto em, $T_{\text{pico}} = 656 \text{ }^\circ\text{C}$, como um pico endotérmico bem resolvido e foi atribuído à desidroxilação do argilomineral caulinita (**K**) (BAYLISS; WARNE, 1972). Essas temperaturas de pico de cada evento estão de acordo com as respectivas perdas de

massa observadas nas curvas DTG e os valores de cada evento estão resumidos na Tabela 2 (ROWLAND, 1952).

Tabela 2 – Resultados das análises das curvas DTA (Figura 17) e DTG (Figura 18): temperatura de pico ($T_{\text{pico}} / ^\circ\text{C}$) e perda de massa (%) para as amostras Bco_seco, Pca4_seco e AgNO_3 _p para a atmosfera de N_2

Amostra	Bco_seco				Pca4_seco					AgNO ₃ _p		
	1	2	3	4	1	2	3	4	5*	1	2	3
DTA												
$T_{\text{pico}}/^\circ\text{C}$	367	430	520	656	317	-	515	668	883	169	211	485
DTG/ %	0,29	0,51	7,20		0,43	-	10,43		-	-	0,77	30,96

* 5º evento = Pico endotérmico referente à sinterização do material, que é intensificada em comparação com o Bco_seco

Fonte: autoria própria.

Na Figura 17b tem-se a curva DTA da amostra Pca4_seco obtida na atmosfera de N_2 e o sistema apresentou um comportamento térmico distinto do apresentado pelo Bco_seco (ver Figuras 17 e 18, **curvas a**). Foi observado que as temperaturas de pico para os eventos descritos para a amostra Bco_seco foram alteradas, mas, principalmente, deve-se enfatizar o desaparecimento do segundo evento em $T_{\text{pico}} = 430$ $^\circ\text{C}$.

Quando se compara as curvas DTA das amostras Pca4_seco e Bco_seco, observa-se que para o compósito Pca4_seco o primeiro e o terceiro evento (vide definição na Tabela 2) foram deslocados para valores mais baixos de temperatura, $T_{\text{pico}} = 317$ $^\circ\text{C}$ e $T_{\text{pico}} = 515$ $^\circ\text{C}$ e foram atribuídos à desidroxilação da **HT: OH-(Mg₃)** e **M**, respectivamente. Essas antecipações nos eventos de decomposição foram facilitadas pela inserção de Ag nos argilominerais e, como observado na análise gravimétrica, as interações ocorrem, não só apenas nos espaços interlamelares, mas também nas superfícies e bordas.

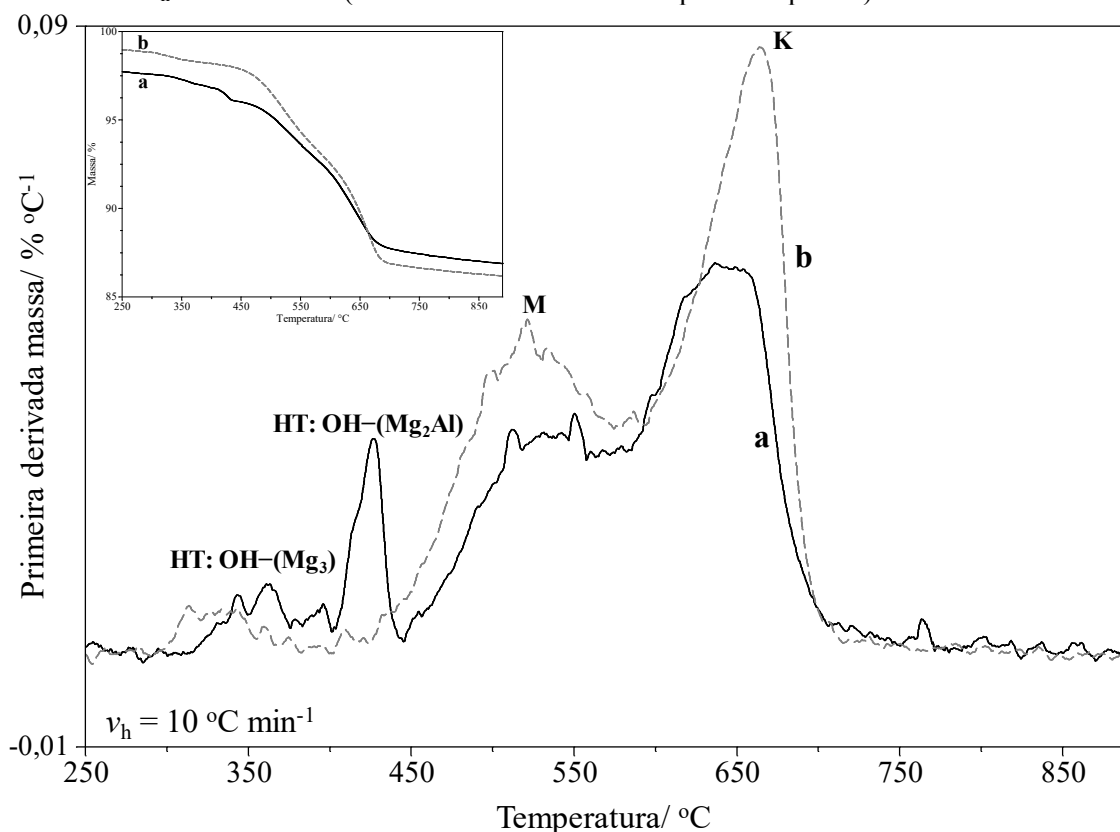
Por outro lado, o quarto evento (vide definição na Tabela 2) foi alterado para valores maiores de temperatura, $T_{\text{pico}} = 668$ $^\circ\text{C}$, o qual apresentou-se bem definido como um pico quando comparado ao evento da amostra Bco_seco. Essa mudança para altas temperaturas foi atribuída à estabilização térmica do argilomineral causada pela inserção de Ag na estrutura da caulinita (**K**).

Assim, a ausência do segundo evento, $T_{\text{pico}} = 430$ $^\circ\text{C}$, (Figuras 17 e 18, **curvas b**) foi atribuída à interação das espécies de Ag com a estrutura da **HT: OH-(Mg₂Al)** (VAGVOLGYI *et al.*, 2008; ZHANG, J. *et al.*, 2010). O desaparecimento desse evento

concorda com a eliminação da fase hidrotalcita pela inserção de Ag e formação de uma nova fase não cristalina, confirmada também pela análise de XRD, na qual observa-se o desaparecimento dos picos 2θ em $11,66$ e $23,48^\circ$, o qual será evidenciado posteriormente.

A Figura 18 mostra as curvas DTG obtidas para a amostra Bco_seco (**curva a**) e para a Pca4_seco (**curva b**) em atmosfera inerte de N_2 . As curvas DTA e DTG para $AgNO_3_p$ em ambas atmosferas para comparação com a Pca4_seco nas mesmas condições experimentais estão apresentadas nas Figuras 19 e 20.

Figura 18 – Curvas DTG da amostra Bco_seco (**curva a**) e Pca4_seco (**curva b**) em condições de atmosfera inerte (N_2) 100 mL min^{-1} , $m \approx 9,0\text{ mg}$, $v_h = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior esquerdo)



Fonte: autoria própria.

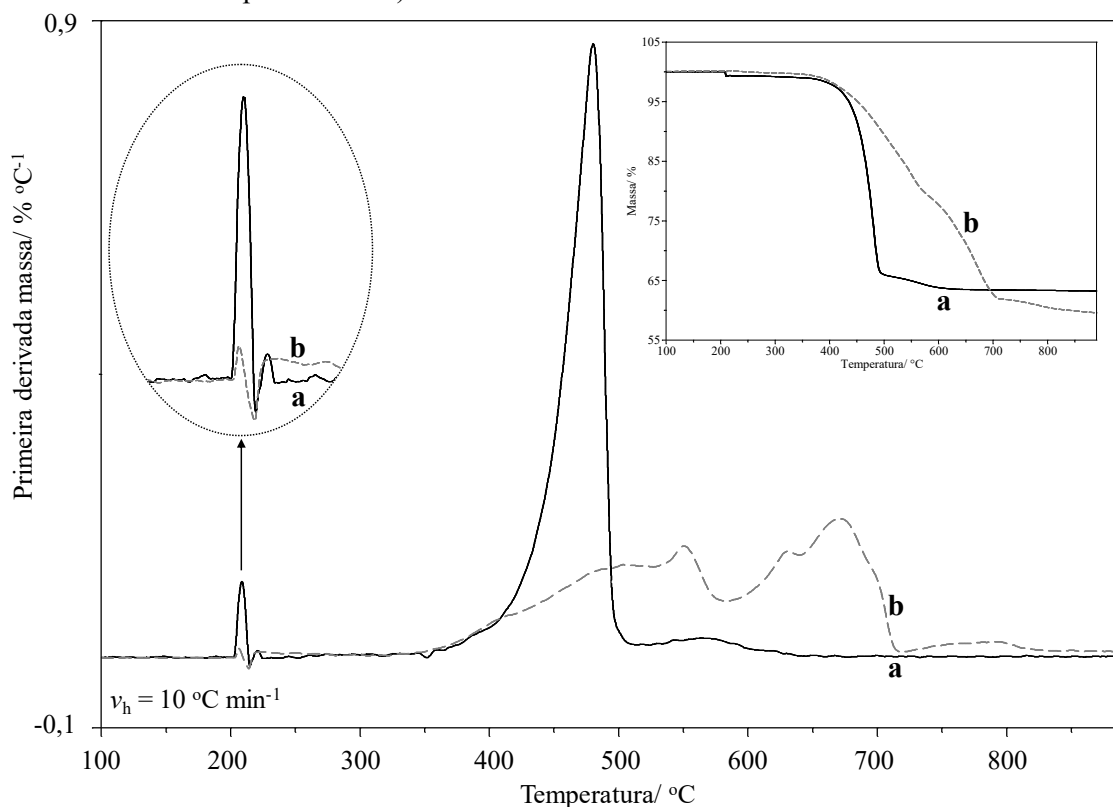
Resumindo os eventos, os efeitos da inserção da Ag nos argilominerais foram identificados pela **1)** a ausência do evento de desidroxilação da fase cristalina **HT: (OH-(Mg₂Al))**, **2)** os deslocamentos de eventos para baixas temperaturas (primeiro e terceiro eventos) e **3)** deslocamento para altas temperaturas (quarto evento) e, como discutido anteriormente, com a inserção de Ag no material argilomineral pela via de

síntese descrita, as estruturas dos argilominerais presentes na mistura foram modificadas.

A partir das informações obtidas pelas curvas DTG e DTA, observou-se a modificação efetiva do material pelas diferentes interações entre espécies de Ag e as fases cristalinas de argilominerais presentes na amostra Bco_seco. Outra evidência é a de que o sal de AgNO_3 utilizado na síntese, exibe um pico específico nas curvas DTA e DTG devido à redução térmica das espécies Ag^+ a Ag^0 a $T_{\text{pico}} = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de gás N_2 (ver Tabela 2 e evento **3** na Figura 20), esse pico não é evidenciado nas curvas DTA e DTG obtidas para a amostra Pca4_seco apresentadas nas Figuras 17 e 18 (**curvas b**) aquecida até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (CHIU *et al.*, 2003; PAULIK; PAULIK; ARNOLD, 1985; WATERHOUSE; BOWMAKER; METSON, 2001).

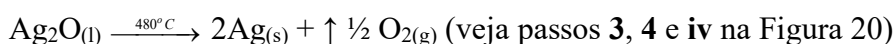
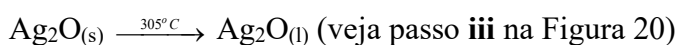
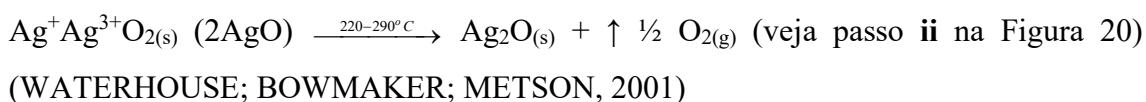
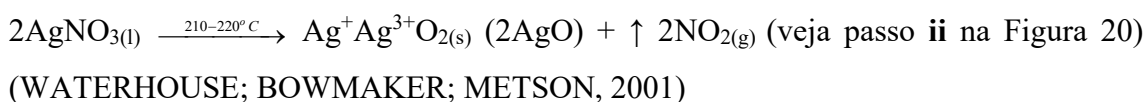
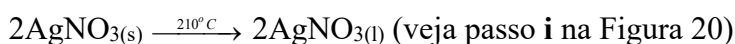
A ausência de picos de redução térmica de Ag, como mostrado nas Figuras 19 e 20 da amostra $\text{AgNO}_3\text{-p}$, nas curvas DTG e DTA da amostra Pca4_seco (Figuras 17 e 18, **curvas b**), podem ser atribuídas à efetividade da fotorredução e/ou à inserção das espécies iônicas de Ag hidratadas ou na forma de Ag_2O hidratado nas superfícies ou espaços interlamelares dos argilominerais.

Figura 19 – Curvas DTG da amostra de AgNO_{3_p} sob atmosfera inerte de N_{2(g)} (**curva a**) e sob atmosfera de ar sintético (**curva b**); vazão do gás de arraste 100 mL min⁻¹; massa da amostra ≈ 9,0 mg, v_h = 10 °C min⁻¹ (insert curva TG no canto superior direito)



Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 19 e 20 estão apresentadas as curvas DTG e DTA, respectivamente, da amostra AgNO_{3_p} sob atmosferas inerte de N_{2(g)} e oxidante de ar sintético. As principais etapas da degradação térmica do AgNO₃ para as duas atmosferas diferentes, são resumidas pelas equações:



Curva a) sob atmosfera de N_{2(g)}, pode-se observar a formação de AgO_(s), próximo a 220 °C. Neste pico de DTG, o AgNO₃ foi convertido em gás evoluído NO_{2(g)}

e $\text{AgO}_{(s)}$, a qual se apresentou como uma espécie instável, e dois eventos subsequentes, um pequeno ganho de massa e uma pequena perda de massa (ver detalhe na Figura 19); os dois picos mostram dimensões semelhantes. Esse ganho de massa ocorre devido às impurezas de $\text{O}_{2(g)}$ presentes no $\text{N}_{2(g)}$. A segunda perda de massa é um evento efetivo e intenso, ocorrendo a $480\text{ }^\circ\text{C}$, com cinética rápida, atribuída à redução de Ag_2O para espécies metálicas de Ag. O último sinal de baixa intensidade de perda de massa tem pico próximo a $570\text{ }^\circ\text{C}$, e este sinal foi atribuído à presença de tamanhos de partículas de Ag_2O diferentes para a formação de $\text{Ag}_{(s)}$ metálico.

Curva b) sob atmosfera de ar sintético, a curva DTG apresenta-se bastante diferente em comparação com a **curva a**, e o que se pode observar são muitos picos de perdas de massa. A primeira perda de massa (veja os detalhes na Figura 19b) ocorre em duas etapas consecutivas após a perda de massa, um pequeno ganho e perda de massa, conforme discutido anteriormente. As outras perdas de massa ocorrem como um grande sinal com evidência de picos em $T_{\text{pico}} = 415, 483, 502, 550, 630, 671, 791\text{ }^\circ\text{C}$. Esses valores distintos de temperatura para a decomposição térmica das espécies Ag_xO_y são devidos à presença de diferentes tamanhos de partículas e ao fato de que, na presença de um excesso de gás O_2 proveniente da atmosfera, a decomposição térmica das partículas de óxido prata é retardada.

A Figura 20 mostra os principais eventos no DTA nas atmosferas de gás $\text{N}_{2(g)}$ (**curva a**) e ar sintético (**curva b**). Dos picos do DTA podem ser observados em:

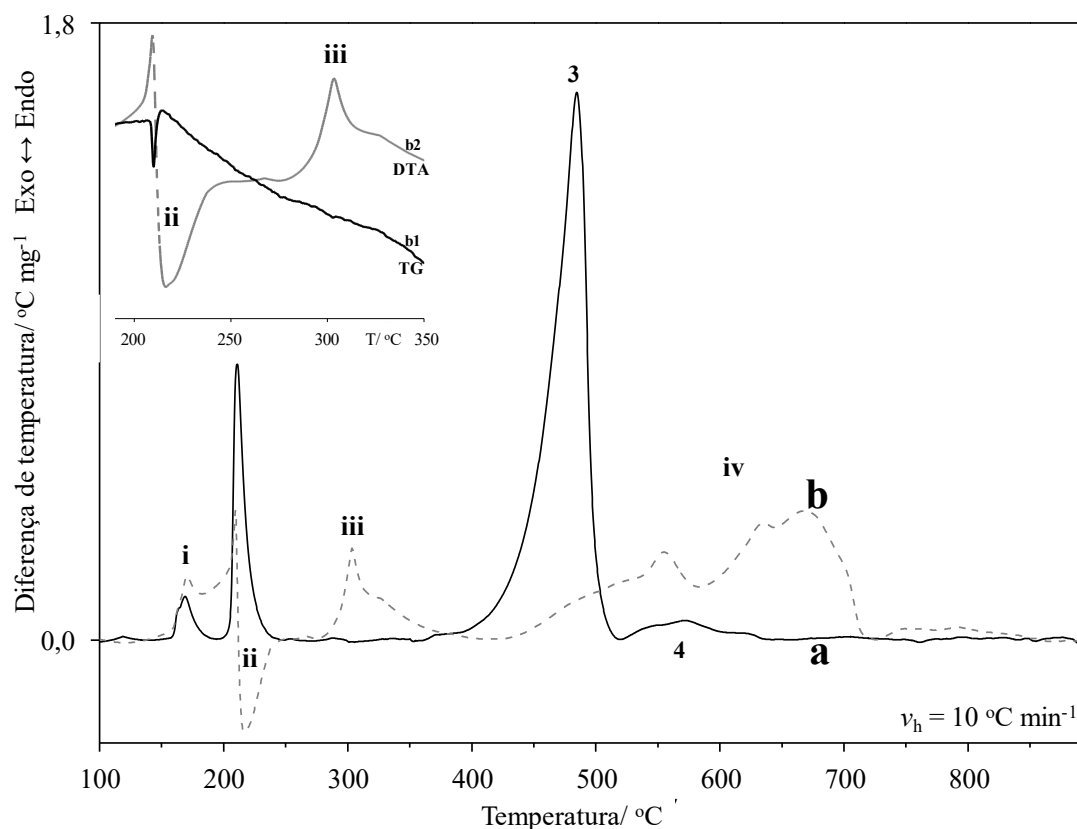
1- As curvas DTA mostram três etapas principais para a atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ (identificadas como **i**, **ii**, **3** e **4**) e foram atribuídos como: **i**) transição cristalina endotérmica de AgNO_3 a $T_{\text{pico}} = 170\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo em duas etapas (apresentando um ombro em 163°C); **ii**) um pico endotérmico bem definido a $T_{\text{pico}} = 211\text{ }^\circ\text{C}$, que foi atribuído à fusão do $\text{AgNO}_{3(s)}$ e seguido pela decomposição a AgO , evolução de gás $\text{NO}_{2(g)}$ e formação de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ (veja detalhe na **curva a** da DTG na Figura 19); **3**) pico endotérmico acentuado em $T_{\text{pico}} = 485\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde à redução das espécies Ag_2O a espécies metálicas estáveis de $\text{Ag}_{(s)}$; e **4**) um pequeno e largo sinal endotérmico de 520 a $640\text{ }^\circ\text{C}$, com evidências de pico a $540, 570$ e $620\text{ }^\circ\text{C}$, que são atribuídos a diferentes tamanhos de partícula de Ag_2O formados durante a etapa **ii** do processo de decomposição térmica (NEGISHI; OZAWA, 1971; OTTO *et al.*, 2014; PAULIK; PAULIK; ARNOLD, 1985; WATERHOUSE; BOWMAKER; METSON, 2001); e

2- Observando o detalhe na Figura 20, referente às curvas simultâneas de TG/DTA os eventos tornam-se distintos e pode-se observar claramente o que ocorre em

cada etapa, **ii** e **iii** em atmosfera oxidante. As curvas DTA mostram quatro etapas principais para uma atmosfera oxidante (identificadas como **i**, **ii**, **iii** e **iv** na **curva b**) e as principais etapas foram atribuídas a: **i**) transição cristalina de $\text{AgNO}_{3(s)}$ ($\alpha \leftrightarrow \beta$) em torno de 170 °C (como será discutido mais detalhadamente nas Figuras 34 e 35 do APÊNDICE A); **ii**) ponto de fusão do $\text{AgNO}_{3(s)}$ a 210 °C com perda de massa (ver detalhe: **ii** na **curva b2**) correspondente ao gás $\text{NO}_{2(g)}$ evoluído, seguido de um evento exotérmico de oxidação e ganho de massa (ver detalhe: **ii** no **curva b2**) devido à formação de espécies $\text{Ag}^+ \text{Ag}^{3+} \text{O}_2$ (oxidação das espécies $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ \text{Ag}^{3+} \text{O}_2$ e redução de espécies $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$), seguida pela formação rápida de Ag_2O (redução de $\text{Ag}^+ \text{Ag}^{3+} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}^+$ e oxidação $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$) a 220 °C e uma perda de massa lenta, que ocorre de 220 °C a 290 °C (ver detalhe: **ii** na **curva b1**), antes da fusão de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ (ver detalhe: **iii** na **curva b2**); **iii**) ponto de fusão de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ seguido por um pequeno ombro aos diferentes tamanhos de partículas de Ag_2O formadas durante a etapa **ii**; e **iv**) um grande evento endotérmico com evidências de picos a 550, 630, 680 e 700 °C devido à redução térmica de $\text{Ag}_2\text{O}_{(l)}$ para $\text{Ag}_{(s)}$ metálico, que é diferente quando comparado à curva em atmosfera inerte devido à presença de $\text{O}_{2(g)}$ o qual retarda a redução térmica completa dos diferentes tamanhos de partícula de Ag_2O para eventos em temperaturas mais altas, seguindo o princípio de Le Chatelier, em que o $\text{O}_{2(g)}$ da atmosfera dificulta a formação de $\text{Ag}_{(s)}$ metálico devido à Equação 4 do equilíbrio (NEGISHI; OZAWA, 1971; OTTO *et al.*, 2014; PAULIK; PAULIK; ARNOLD, 1985; WATERHOUSE; BOWMAKER; METSON, 2001):



Figura 20 – Curvas DTA da amostra de $\text{AgNO}_3\text{-p}$ sob atmosfera inerte de $\text{N}_{2(\text{g})}$ (**curva a**) e sob atmosfera de ar sintético (**curva b**); vazão do gás de arraste 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Fonte: autoria própria.

Realizando uma análise mais detalhada das curvas DTG e DTA obtidas para as amostras Bco_seco e Pca4_seco, ambas em atmosfera inerte de gás N_2 , em comparação com as curvas DTG e DTA de Bco_seco e Pca4_seco obtidas em atmosfera oxidante de ar sintético (ver Figuras 21 a 24), observa-se o deslocamento do pico presente em $T_{\text{pico}} = 656 \text{ }^\circ\text{C}$, no DTA e DTG do Bco_seco, e atribuído à desidroxilação da caulinita, para uma temperatura mais alta, $T_{\text{pico}} = 680 \text{ }^\circ\text{C}$ atribuído à decomposição do composto caulinita-Ag (**K-Ag**). Essa mudança de temperatura de pico pode ser atribuída à presença de diferentes espécies de Ag, conforme determinado por XRD das amostras Pca4_seco e Pca4_sint (Figura 28) Pca4_450 e Pca4_550 (Figura 29).

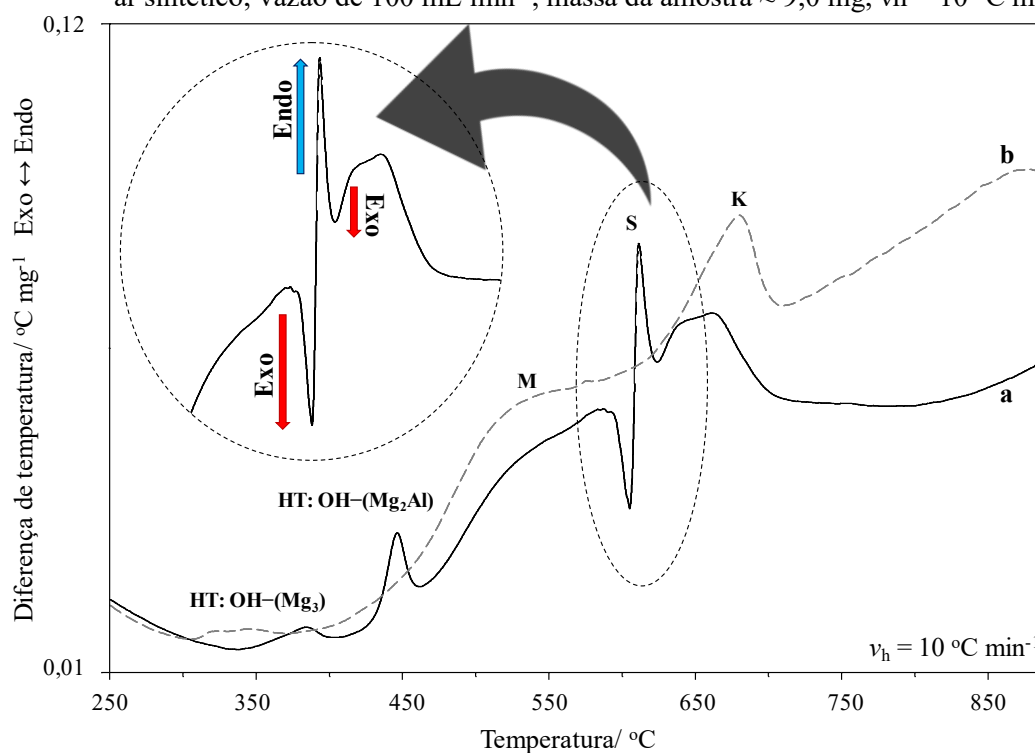
Avaliando-se o comportamento térmico das amostras Bco_seco e Pca4_seco em atmosfera de ar sintético, pode-se observar outro evento na **curva a** da Figura 21 que ocorre próximo à $610 \text{ }^\circ\text{C}$. Caracterizado como um evento exotérmico (área = $0,011 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$) seguido de um endotérmico duas vezes mais energético (área = $0,026 \text{ }^\circ\text{C min mg}^{-1}$), indicando que ocorre predominantemente a perda de massa confirmada pela DTG, como observado na **curva a** da Figura 22, durante a

decomposição térmica do mineral siderita (FeCO_3) (BAYLISS; WARNE, 1972; ROWLAND, 1952).

A presença da siderita na composição do material é confirmada pelos picos característicos no difratograma em 24,84; 32,06; 38,44 e 42,4°, os quais pelo refinamento Rietveld foram considerados pertencentes à calcita (CaCO_3), uma vez que ambas apresentam estruturas cristalinas muito semelhantes (comparação das estruturas cristalinas de FeCO_3 e CaCO_3 na Figura 39 do APÊNDICE C). E, ao serem analisados, os resultados de WD/XRF, observa-se uma quantidade relativa significativa de Fe (Figura 26 e Tabela 4), assim como descrito Bayliss e Warne (1972) e previamente explicado por Rowland (1952, p. 153, tradução dos autores)

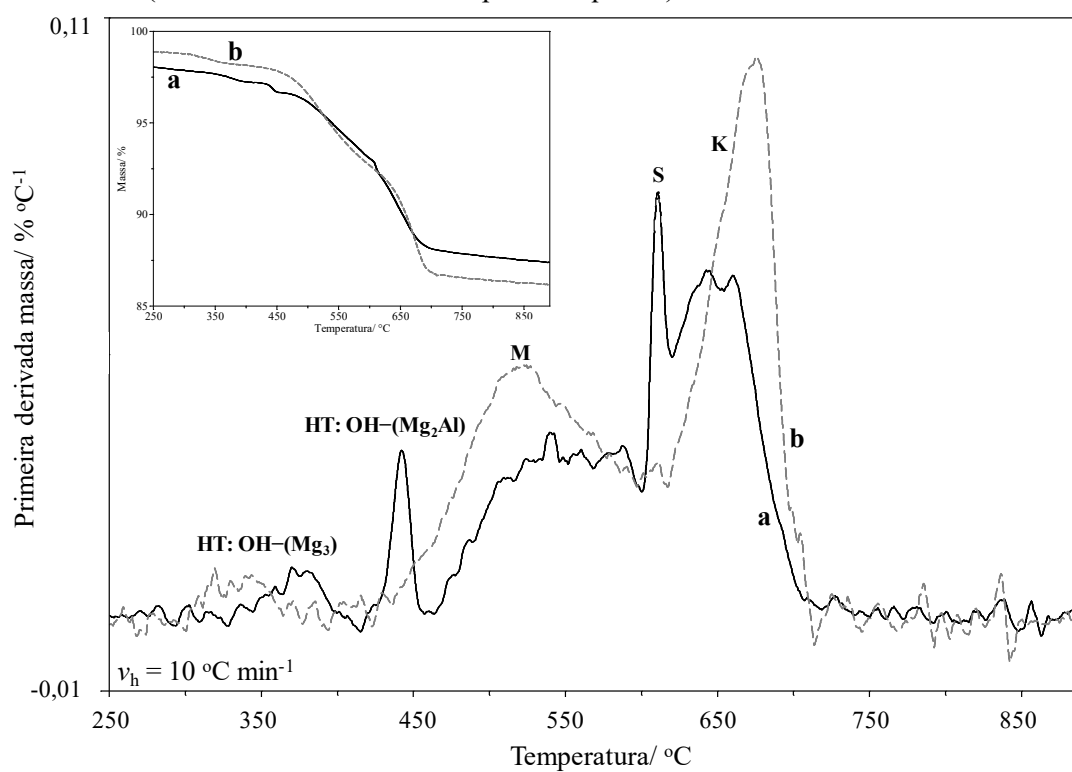
[...] a dissociação da siderita (FeCO_3), na qual a curva DTA é comprometida pelo efeito endotérmico da liberação de $\text{CO}_{2(g)}$ e o efeito exotérmico da oxidação do ferro (Fe^{2+} a Fe^{3+}), ou seja, enquanto a evolução do $\text{CO}_{2(g)}$ for violenta o suficiente para excluir o oxigênio (O_2 proveniente da atmosfera) e autogerar a atmosfera no cadinho, o efeito endotérmico é predominante. Logo, a oxidação é retomada quando a evolução do $\text{CO}_{2(g)}$ diminui e o *loop* endotérmico é interrompido por um *loop* exotérmico.

Figura 21 – Curvas DTA das amostras a) Bco_seco e b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético; vazão de 100 mL min⁻¹; massa da amostra ≈ 9,0 mg, v_h = 10 °C min⁻¹



Fonte: autoria própria.

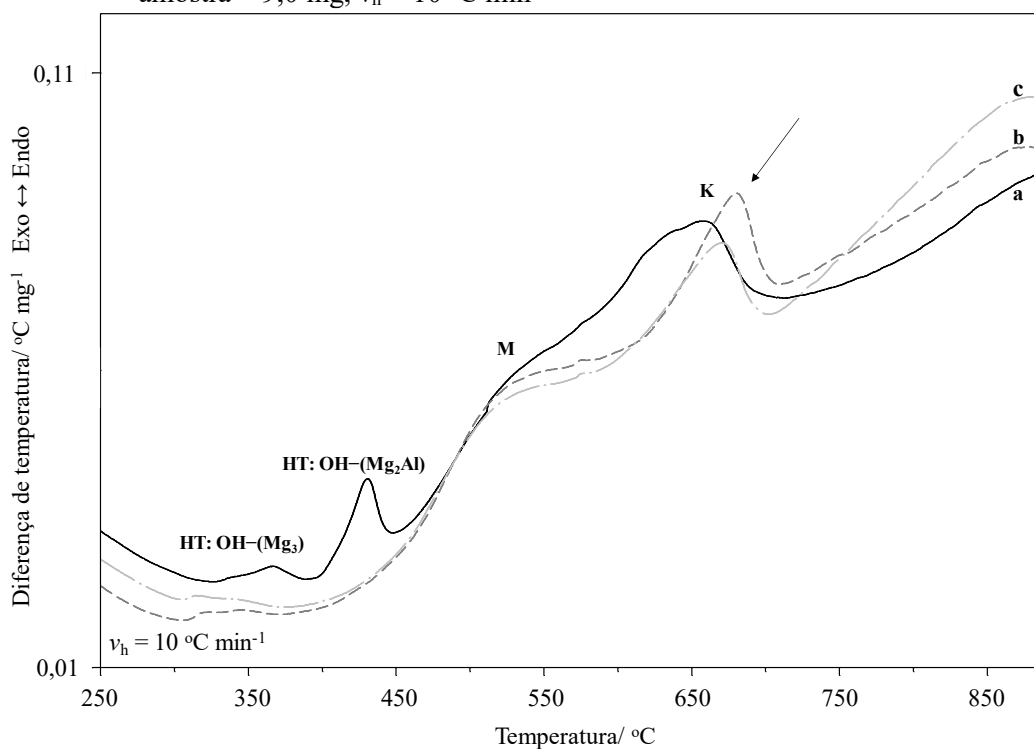
Figura 22 – Curvas DTG das amostras a) Bco_seco e b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético; vazão de 100 mL min⁻¹; massa da amostra ≈ 9,0 mg, v_h = 10 °C min⁻¹ (insert curva TG no canto superior esquerdo)



Fonte: autoria própria.

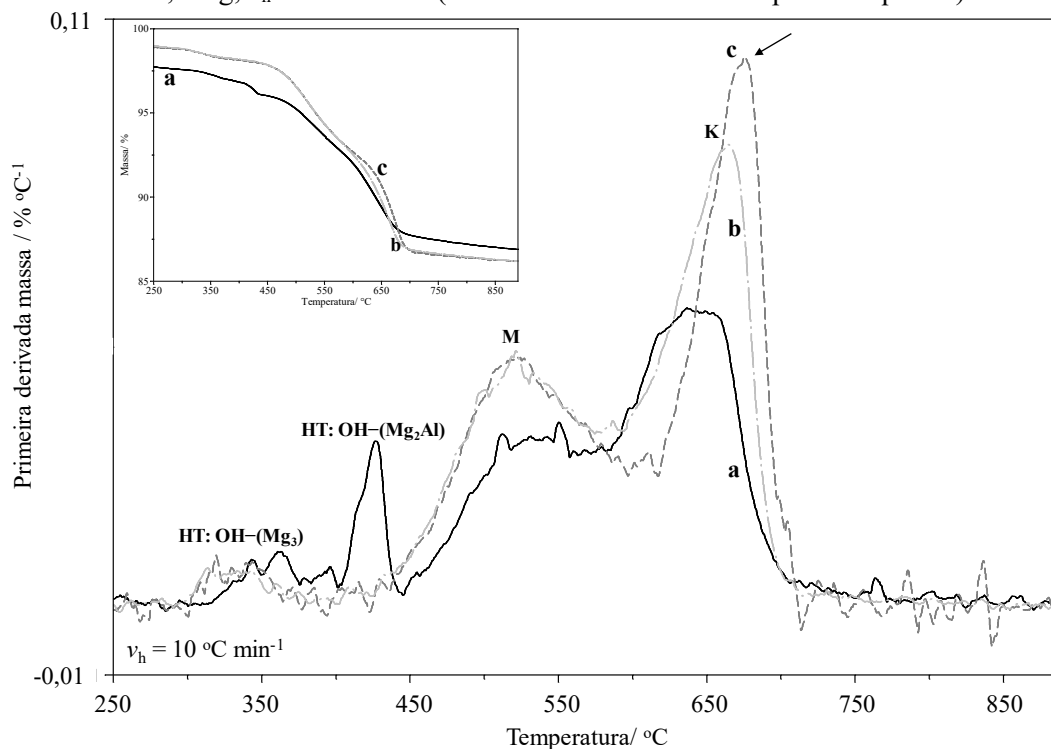
Nas seta indicadas nas Figuras 23 e 24 observa-se um pequeno pico endotérmico com perda de massa em $T_{\text{pico}} = 675,2 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual é exatamente coincidente com o pico de temperatura observado para a etapa final de redução térmica de Ag_2O com perda de massa em $T_{\text{pico}} = 670,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 19 e 20, **curvas b**) em uma atmosfera oxidante de ar sintético (CHARLOT, 1969; NEGISHI; OZAWA, 1971; OTTO *et al.*, 2014; PAULIK; PAULIK; ARNOLD, 1985). Essas afirmações foram baseadas nos resultados de XRD, que mostraram a presença de fase metálicas de Ag e óxidos Ag_xO_y presentes nas amostras Pca4_seco, Pca4_450 e Pca4_550, o qual será discutido nos itens subsequentes.

Figura 23 – Curvas DTA das amostras a) Bco_seco em $\text{N}_{2(\text{g})}$; b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético e c) Pca4_seco em $\text{N}_{2(\text{g})}$; vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Fonte: autoria própria.

Figura 24 – Curvas DTG das amostras a) Bco_seco em $N_{2(g)}$ (curva **preta**); b) Pca4_seco sob atmosfera oxidante de ar sintético (curva **cinza tracejada**) e c) Pca4_seco em $N_{2(g)}$; (curva **prata tracejada-pontilhada**) vazão de 100 mL min^{-1} ; massa da amostra $\approx 9,0 \text{ mg}$, $v_h = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (insert curva TG no canto superior esquerdo)



Fonte: autoria própria.

5.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As bandas de absorção de infravermelho resultantes dos grupos -OH superficial e interno, ligações Al-O, Si-O, Al-O-Si, O-Si-O, dentre outras, das fases cristalinas de argilominerais e minerais presentes são apresentadas na Figura 40 (APÊNDICE D), avaliando as diferenças entre as amostras Bco_seco e Pca4_seco, ou seja, avaliando a presença da Ag.

Também pode ser observada na Figura 40 as duas principais diferenças entre Bco_seco e Pca4_seco, a banda em 1438 cm^{-1} que é uma banda vibracional característica do nitrato residual da preparação da amostra na caulinita e em 462 cm^{-1} atribuída à presença da ligação Ag-caulinita (HASHEMIAN; REZA SHAHEDI, 2013) e às modificações das ligações Al-O e Mg-O da hidrotalcita causadas pela Ag inserida (OBADIAH *et al.*, 2012).

As principais bandas são representadas pelos estiramentos e deformações angulares referentes a cada fase cristalina: quartzo, caulinita, hidrotalcita e muscovita identificados e quantificados por TG/DTA, XRD e Refinamento Rietveld, além da

banda característica de nitrato (FARMER; RUSSELL, 1964; HORGNIÉS; CHEN; BOUILLON, 2013; KARAKASSIDES; GOURNIS; PETRIDIS, 1999; NAKAMOTO, 1977; RITZ *et al.*, 2012).

Devido à presença de mais de uma estrutura de argilomineral, as bandas se sobrepõem em certas regiões. No entanto, ainda é possível caracterizar as principais alterações nas ligações envolvendo os grupos -OH da superfície interna, que também podem influenciar a posição dos grupos -OH internos, o que pode ser um indicativo de que as ligações (comprimentos e, ou ângulos) foram alteradas.

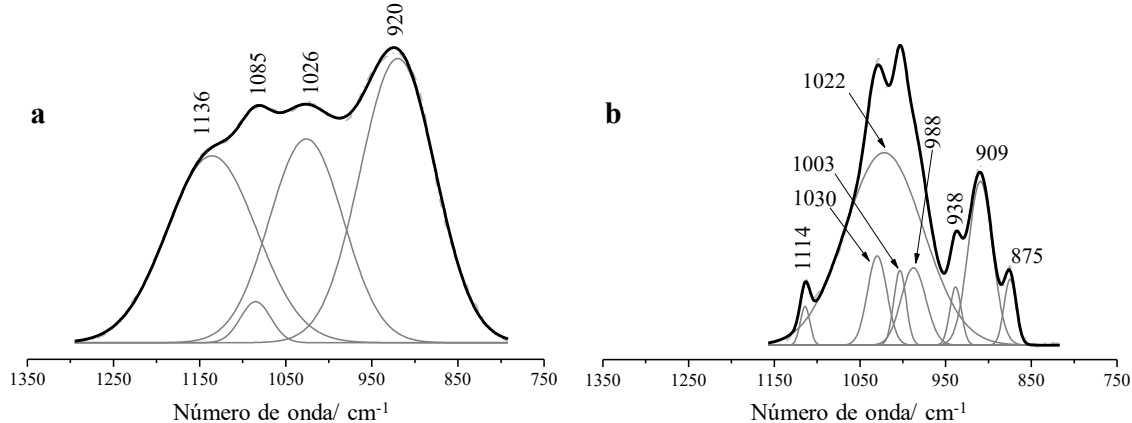
É importante investigar e avaliar os parâmetros das bandas de vibração da deformação dos grupos -OH internos em função da morfologia estrutural, uma vez que os grupos -OH internos são inertes em comparação aos grupos -OH da superfície interna e, para que possam ser potencialmente um indicador disso e mostrem o efeito da mudança do ambiente químico após a interação das espécies de Ag com os argilominerais. Como resultado dessa interação, a morfologia estrutural foi modificada e os grupos -OH internos podem ter se tornado grupos -OH de superfície interna (comparação entre grupos -OH internos e -OH de superfície interna é apresentado na Figura 41 no APÊNDICE D) (ZSIRKA *et al.*, 2016).

As mudanças na posição dos grupos -OH da superfície interna podem ser observadas na faixa de deformação -OH ($850 \leq \nu \leq 950$) cm^{-1} . Como observado na Figura 25, a modificação estrutural resulta em uma mudança crescente no número de bandas do composto Pca4_seco. O efeito da adição das espécies Ag na estrutura alterou a morfologia dos argilominerais presentes na mistura e as bandas espectrais evidenciam isso pela decomposição do único componente da banda de deformação -OH de Bco_seco a 920 cm^{-1} em outras três componentes para Pca4_seco em 938 ; 909 e 875 cm^{-1} .

A banda em 938 cm^{-1} é característica dos grupos -OH de superfície interna não ligados, a banda de 909 cm^{-1} dos grupos -OH internos, enquanto a banda de 875 cm^{-1} pertence à vibração de deformação dos grupos -OH ligados.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados da análise das componentes de decomposição das bandas com o intuito de quantificar as diferenças espectrais entre Bco_seco e Pca4_seco, na qual os valores de FWHM³² e área são significativamente diferentes para as amostras (HORVÁTH; KRISTÓF; FROST, 2010).

Figura 25 – Espectros de infravermelho deconvoluídos das amostras Bco_seco (**curva a**) e Pca4_seco (**curva b**) na faixa espectral da deformação de grupos -OH e Si-O ($750 \leq \nu \leq 1350$) cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

As modificações nas ligações dos grupos -OH internos são um indicador da modificação da estrutura, logo, as modificações devido às interações dos grupos -OH da superfície interna com as espécies Ag alteraram toda a estrutura dos argilominerais, de modo que mudanças nas bandas também podem ser observadas na faixa de vibração de ligações Si-O ($1027 \leq \nu \leq 999$) cm^{-1} , como observado na Tabela 3 (HORVÁTH; KRISTÓF; FROST, 2010; ZSIRKA *et al.*, 2016).

³²FWHM (*full width at half maximum*): A largura total de uma banda espectral a uma altura igual a metade da altura no máximo da banda. Também conhecida como largura total na metade do máximo (FWHM). A dimensão da largura da banda deve ser o comprimento de onda inverso (número de onda, cm^{-1}) ou tempo inverso (frequências, Hz), para que os valores deem uma indicação das energias (Gold Book, IUPAC).

Tabela 3 – Os máximos das bandas, FWHM / cm^{-1} e Área / cm^{-1} u.a. em valores de vibração de flexão de grupos -OH internos e -OH de superfície interna para amostras Bco_seco e Pca4_seco

Amostra	Posição da banda/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	Área/ cm^{-1} a.u.
Bco_seco	1136	103,7	-544,1
	1085	35,4	-40,8
	1026	85,9	-491,7
	920	87,2	-695,9
Pca4_seco	1114	11,2	-43,2
	1030	22,6	-201,3
	1022	90,8	-1742,1
	1003	14,3	-106,4
	988	28,7	-221,1
	938	13,3	-77,3
	909	27,9	-456,2
	875	14,0	-92,3

Fonte: autoria própria.

5.4 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA

As análises WD/XRF das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint, têm os resultados³³ dispostos no formato de barras na Figura 20 para os elementos de concentrações relativas menores e os resultados de concentração relativa de todos os elementos estão dispostos na Tabela 4. Os resultados são uma estimativa semi-quantitativa muito eficaz dos materiais sintetizados, uma vez que a composição básica dos argilominerais, de forma geral Si, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe e O, foi quantificada pela técnica utilizando-se de parâmetros fundamentais.

Para amostra Bco_seco, o elemento fluoreto (F^-) foi detectado e é justificado pela composição estequiométrica da estrutura da muscovita (**M**): $\text{K}_{0.932} \text{Al}_2 (\text{Al}_{0.932} \text{Si}_{3.068} \text{O}_{10}) ((\text{OH})_{1.744} \text{F}_{0.256})$, a qual contém o elemento flúor em sua fórmula química (ICSD 082478). Os óxidos como TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO e K_2O estão presentes em alguns argilominerais como muscovita e hidrotalcita, mas também devido aos óxidos fundentes adicionados à preparação da mistura de argila da vela filtrante antes do processo de sinterização. Quando a queima do material atinge $1000\text{ }^\circ\text{C}$, os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos na presença de estruturas de silicatos formam eutéticos, os quais contribuem para minimizar a porosidade e a deformação durante a

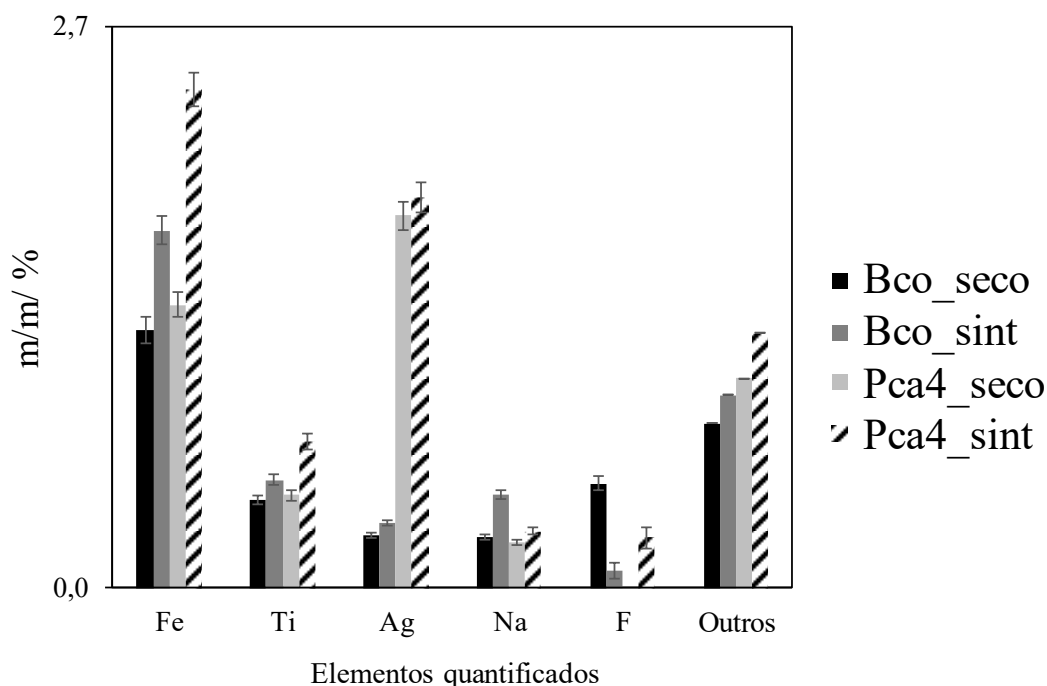
³³Foram considerados apenas os resultados dos elementos com coeficiente de variação (CV) menor que 10%, tendo em vista maior confiabilidade.

sinterização e, também, diminuindo a temperatura de sinterização por se obter pontos de fusão a temperaturas mais baixas (VIEIRA; SALES; MONTEIRO, 2004).

Os resultados de WD/XRF contribuíram para mostrar que a concentração relativa do elemento Ag aumentou do limite de detecção do equipamento para 1,8 % da concentração relativa de Ag para Pca4_seco e 1,9 % para Pca4_sint como observado na Figura 26. As interações dos Raios X emitidos durante as análises por WD/XRF acontecem em toda a superfície das amostras, portanto, como se tem superfícies não homogêneas complexas, os resultados representam a concentração relativa de Ag total na superfície dos *pellets* que poderiam estar mais disponíveis para efeito bactericida (nas superfícies e, ou em bordas com algum defeito local ou, até mesmo, no espaçamento interlamelar dos argilominerais dependendo da forma de cristalização durante a síntese).

Por outro lado, a Tabela 4 também apresenta a ausência efetiva de elementos potencialmente tóxicos, tais como chumbo, cádmio, mercúrio, manganês e antimônio, entre outros. A principal composição dos novos compósitos é basicamente a composição de aluminossilicatos (SiO_2 e Al_2O_3), óxidos fundentes (CaO , K_2O , MgO , TiO_2 e Na_2O), derivados ferromagnesianos (MgO e Fe_2O_3), fluoreto (muscovita) e prata (da adição de prata durante a síntese).

Figura 26 – Resultados de WD/XRF para os elementos menos concentrados como óxidos (Fe, Ti, Ag, Na, F e outros) para as amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint



Fonte: autoria própria.

Tabela 4 – Análise semi-quantitativa por WD/XRF das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint

Óxido	Bco_seco		Bco_sint		Pca4_seco		Pca4_sint	
	m/m/ %	erro padrão	m/m/ %	erro padrão	m/m/ %	erro padrão	m/m/ %	erro padrão
SiO ₂	52,93	0,25	53,43	0,25	52,89	0,25	50,07	0,25
Al ₂ O ₃	27,72	0,22	25,38	0,22	26,79	0,22	24,17	0,21
CaO	10,50	0,15	12,16	0,16	10,53	0,15	14,05	0,17
K ₂ O	2,91	0,08	2,76	0,08	2,88	0,08	3,11	0,09
MgO	2,49	0,08	2,26	0,07	2,09	0,07	1,88	0,07
Fe ₂ O ₃	1,24	0,06	1,72	0,07	1,36	0,06	2,40	0,08
TiO ₂	0,42	0,02	0,52	0,03	0,44	0,02	0,70	0,04
Ag ₂ O	0,25	0,01	0,31	0,02	1,79	0,07	1,88	0,07
Na ₂ O	0,24	0,01	0,45	0,02	0,22	0,01	0,27	0,01
F	0,50	0,03	0,08	0,04	0,00	0,00	0,24	0,05
Out*	0,79	-	0,93	-	1,01	-	1,22	-

Fonte: autoria própria.

* Out = Outros

5.5 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO DE RIETVELD

A partir da Figura 27 pode-se observar a formação de novas fases cristalinas e o desaparecimento de outras após a realização da síntese e sinterização, identificando e confirmando a presença de um novo composto Ag-argila, conforme demonstrado anteriormente pelas técnicas DTG/DTA e FTIR.

Para a amostra Bco_seco, a presença pode ser confirmada dos picos característicos dos argilominerais hidrotalcita (**HT**) ($2\theta = 11,66$ e $23,48^\circ$, veja difratogramas na Figura 27a e na Figura 28a linha preta tracejada, respectivamente), muscovita (**M**) ($2\theta = 8,82$ e $17,70^\circ$, veja a Figura 27a) e a caulinita (**K**) ($2\theta = 12,34^\circ$, também na Figura 27a), os quais também estão resumidos na Tabela 5 e será discutido no assunto do refinamento de Rietveld.

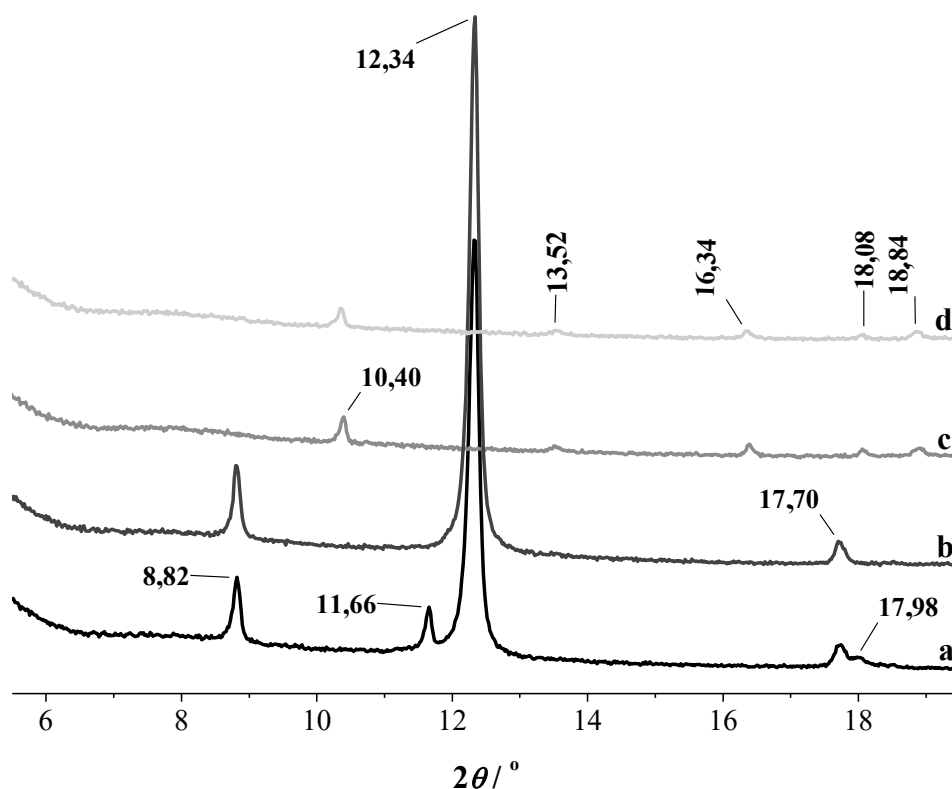
Para a amostra seca de Pca4_seco (Figura 27b), observa-se que os picos característicos da fase HT em $2\theta = 11,66$ e $17,98^\circ$ desaparecem, confirmando a interação efetiva Ag-hidrotalcita. Após a realização da síntese, a interação pode ser sugerida com espécies de Ag por esfoliação das lamelas da fase HT, como visto nas imagens SEM, devido ao desaparecimento dos picos $2\theta 11,66$; $17,98$ e $23,48^\circ$ e do evento em $T_{\text{pico}} 430^\circ\text{C}$ do DTA, que são características da fase HT.

Os picos ausentes do difratograma correspondem aos planos cristalográficos (0 0 3) e (0 0 6) do um sistema romboédrico da hidrotalcita, o que significa que os planos não existem mais devido a um processo de “amorfização” devido à interação da fase HT com espécies de Ag durante a síntese (ABELLO *et al.*, 2005; DEBECKER; GAIGNEAUX; BUSCA, 2009; OBADIAH *et al.*, 2012).

Por outro lado, observa-se também na Figura 27, nas regiões de ($7 \leq 2\theta \leq 10$)° e ($17 \leq 2\theta \leq 19$)° desaparecimento dos picos 2θ 11,66 e 17,90°, após a inserção de Ag na amostra Pca4_seco (ver Figuras 27a e 27b); e 8,82°; 12,34 e 17,70°, após a sinterização (ver Figuras 27c e 27d). Para as amostras Bco_sint e Pca4_sint (Figuras 27c e 27d) são observados picos muito semelhantes, como mostrado anteriormente, e isso se deve à coalescência induzida pela temperatura e à densificação de partículas porosas sólidas.

Esses difratogramas mostram a formação de novas fases cristalinas identificadas por picos 2θ de 13,52; 16,34; 18,08; 18,84° (veja a atribuição de fases cristalinas para as amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint na Tabela 5), esses novos picos de fases cristalinas identificadas são devidos à perda de água estrutural dos argilominerais e aos rearranjos, principalmente, durante a sinterização com ou sem as espécies de Ag.

Figura 27 – Difratogramas de Raios X para as amostras Bco_seco (**curva a**), Pca4_seco (**curva b**), Bco_sint (**curva c**) e Pca4_sint (**curva d**) ($5,5 \leq 2\theta \leq 19,5$)°



Fonte: autoria própria.

A inserção de íons Ag na suspensão causou o desaparecimento de 2θ picos $11,66^\circ$; $17,98^\circ$ e $23,48^\circ$, o que pode confirmar que, durante a síntese sob suspensão aquosa, o pH fortemente alcalino (~ 13), devido à presença da portlandita (Ca(OH)_2), e as condições de preparação (BAES; MESMER, 1976), atmosfera e irradiação por radiação UV, as espécies de prata estavam também na forma de óxido hidratado. Nesta condição hidratada em meio fortemente alcalino, essas espécies de Ag^+ , Ag(OH) e Ag(OH)_2^- podem interagir com as fases cristalinas caulinita, muscovita e hidrotalcita não especificamente, uma vez que esses argilominerais podem interagir por fenômenos de troca aniônica ou catiônica ou ligações de hidrogênio (MIYATA, 1983; ZHANG, J. *et al.*, 2010).

Observa-se na Figura 28 a presença das espécies de Ag metálica e óxido de prata (Ag_2O) na amostra Pca4_seco, assim como se observa a presença de espécies de Ag nos compósitos calcinados a 450 e 550 °C (Figura 29), o que concorda com os resultados das DTG/DTA e FTIR.

As espécies identificadas foram: **1)** Ag^0 apresentando pico característico do plano cristalográfico (2 2 0) do cristal de prata cúbica de face centrada (cfc) ($2\theta = 64,56^\circ$) (ICSD 064997) (HUANG; YANG, 2008) e **2)** Ag_2O apresentando pico característico dos planos cristalográficos (1 0 0) e (0 0 4) do cristal de Ag_2O hexagonal ($2\theta = 33,72$ e $77,32^\circ$) (ICSD 020368).

A presença de outros picos em $2\theta = 32,52$ e $33,12^\circ$; não foi possível identificar e poderia ser sugerido como parte da nova fase cristalina formada após a secagem do compósito (como visto na Figura 28a).

Tabela 5 – As fases cristalinas identificadas correspondentes às Figuras 27

Picos 2θ /°	Fases cristalinas	Identificação ICSD	Presentes na amostra
8,82; 17,70	Muscovita ¹	082478	Bco_seco e Pca4_seco
10,40; 18,08	Indialita ²	200127	Bco_sint e Pca4_sint
11,66; 23,48	Hidrotalcita ³	081963	Bco_seco
12,34	Caulinita ⁴	087771	Bco_seco e Pca4_seco
13,52; 18,84	Anortita ⁵	086328	Bco_sint e Pca4_sint
16,34	Mulita ⁶	066263	Bco_sint e Pca4_sint
17,98; 34,06	Portlandita ⁷	202220	Bco_seco

¹ Fórmula: $K_{0,932} Al_2 (Al_{0,932} Si_{3,068} O_{10}) ((O H)_{1,744} F_{0,256})$;

² Fórmula: $Mg_{1,40} Fe_{0,66} Al_{3,96} Si_{5,04} O_{18}$;

³ Fórmula: $(Mg_{0,667} Al_{0,333}) (OH)_2 (CO_3)_{0,167} (H_2O)_{0,5}$;

⁴ Fórmula: $Al_2 (Si_2O_5) (OH)_4$;

⁵ Fórmula: $Ca (Al_2Si_2O_8)$;

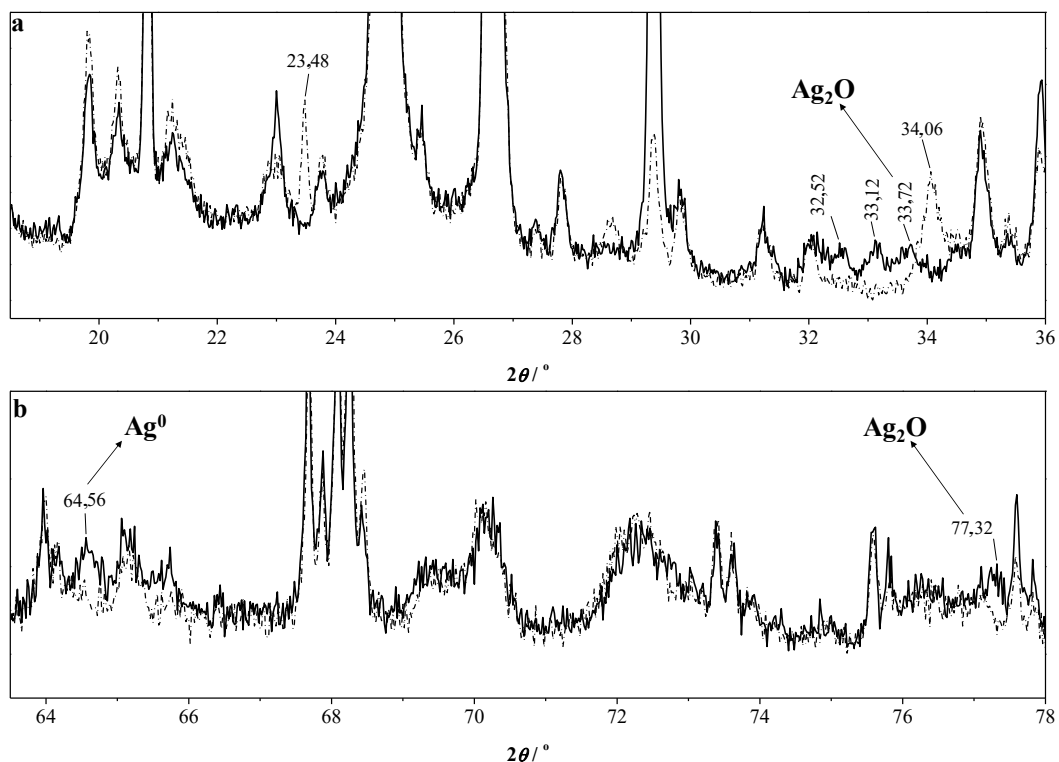
⁶ Fórmula: $Al_2 (Al_{2,8} Si_{1,2}) O_{9,6}$;

⁷ Fórmula: $Ca(OH)_2$

Fonte: autoria própria.

Como mencionado acima na discussão das curvas DTG/DTA, os difratogramas de Raios X das amostras Pca4_450 e Pca4_550 são apresentados na Figura 29 e esses apresentam que as fases cristalinas de **K** e **M** ainda estão presentes no compósito, mesmo após calcinação de 450 e 550 °C, o que corrobora com a explicação do DTG, em que a perda estrutural de água não está completa até essa faixa de temperatura. As fases **HT** e portlandita (**P**) estão ausentes, o que indica que há interação da Ag com essas fases e, como será explicado nos testes de difusão, os compósitos Pca4_450 e Pca4_550 também podem inibir o crescimento bacteriano, indicando que as espécies Ag estão disponíveis para difusão de maneira controlada em meio de ágar (Figura 33).

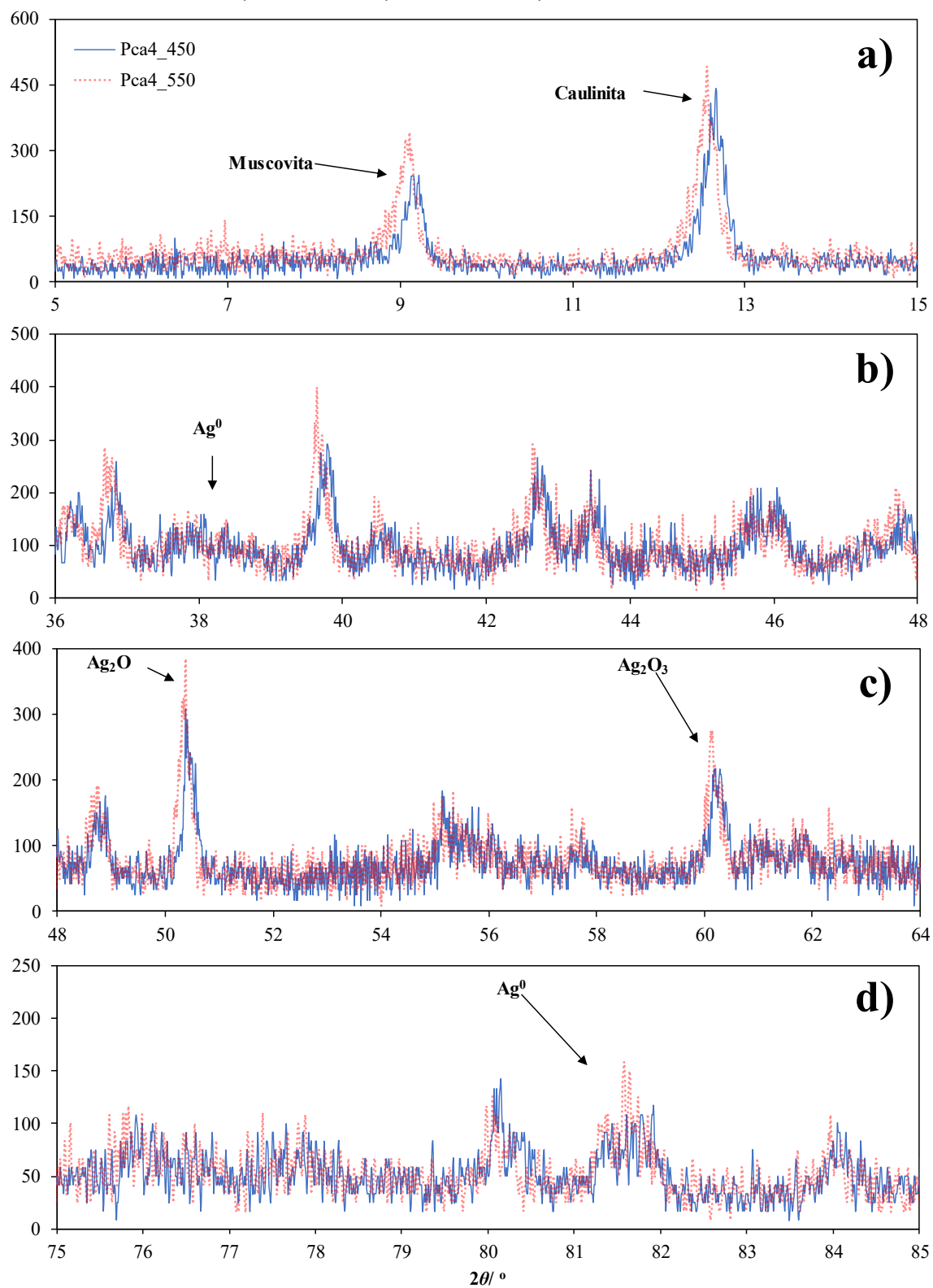
Figura 28 – Difratoformas de Raios X das amostras Bco_seco (linha **preta tracejada**) e Pca4_seco (curva de **linha preta sólida**) para diferentes faixas de 2θ a) 18,5 a 36° e b) 63,5 a 78°



Fonte: autoria própria.

Os difratogramas obtidos para as amostras Pca4_450 e Pca4_550 apresentados na Figura 29 evidenciam que Ag_xO_y (identificação ICSD 015999, 026557 e 020368) e espécies de $Ag(s)$ metálica (identificação ICSD 064997) estão presentes nas duas amostras, o que indica que a fotorredução durante a síntese tem uma eficiência limitada e os processos de calcinação até 450 e 550 °C não reduzem todas as espécies ligadas à superfície dos argilominerais ou nos espaços interlamelares.

Figura 29 – Difratogramas das amostras Pca4_450 e Pca4_550 em diferentes faixas a) $5 \leq 2\theta \leq 15^\circ$; b) $36 \leq 2\theta \leq 48^\circ$; c) $48 \leq 2\theta \leq 64^\circ$ e d) $75 \leq 2\theta \leq 85^\circ$

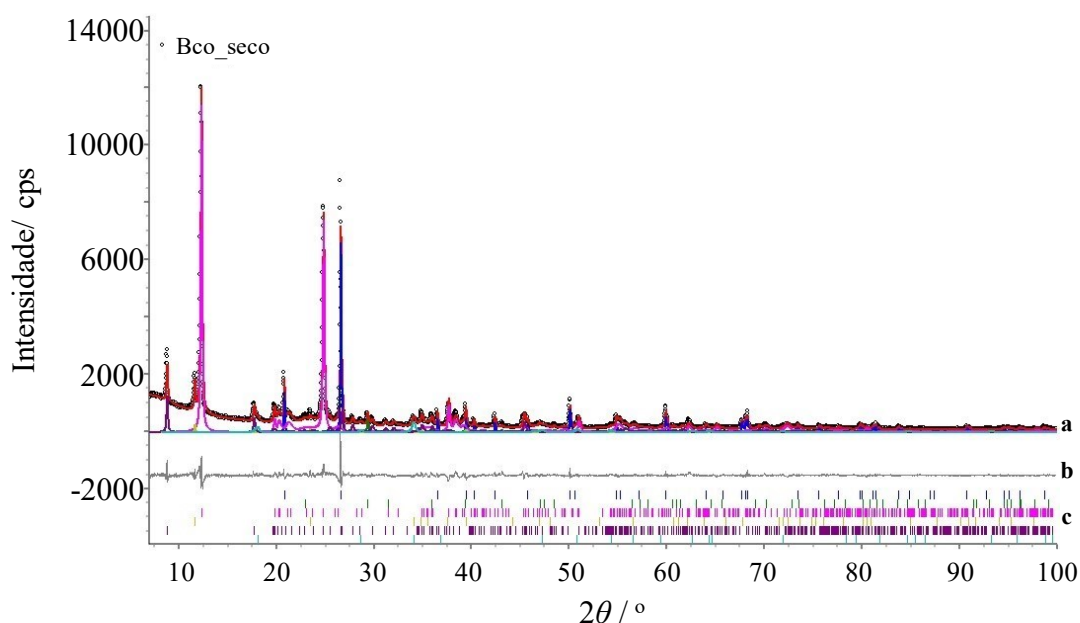


Fonte: autoria própria.

O refinamento da Rietveld foi realizado em *software* TOPAS da Bruker (os detalhes do refinamento e os parâmetros utilizados durante o software estão no APÊNDICE F) e foi utilizado para confirmar a composição da amostra Bco_seco. O resultado do refinamento é apresentado na Figura 30 e a identificação das fases quantificadas estão dispostas na Tabela 6. Esses resultados contribuem para as caracterizações realizadas pelas técnicas anteriores, como a presença característica no DTG/DTA dos eventos de desidroxilação da **HT**, **K**, **M** e transição alotrópica de quartzo (próximo a 575 °C).

Na Figura 30 observa-se o refinamento realizado para a amostra Bco_seco e a indexação dos respectivos picos para quantificação das fases cristalinas presentes (Tabela 6). Assim como realizado para a amostra Bco_seco, o refinamento Rietveld foi realizado para as amostras Pca4_seco, Pca4_sint e Bco_sint, no entanto devido à grande quantidade de fases cristalinas não identificadas devido ao comportamento cristalino das fases e as orientações preferenciais tomadas após a preparação química e, ou após a sinterização, não foi possível obter bons resultados com o refinamento Rietveld.

A Figura 30 apresenta as três partes do refinamento da amostra Bco_seco: **a)** as fases quantificadas (identificadas por cores), pontos observados do difratograma original da amostra Bco_seco e o modelo ajustado por uma linha vermelha; **b)** residual do modelo (calculado - observado); e **c)** picos identificados utilizados para refinamento de cada fase cristalina identificada.

Figura 30 – Refinamento Rietveld da amostra Bco_seco, 2θ de 5 a 100° 

Fonte: autoria própria.

A Tabela 6 apresenta as fases quantificadas do refinamento Rietveld e cada coluna representa as partes do Refinamento acima apresentadas na Figura 30.

Tabela 6 – Fases quantificadas pelo refinamento de Rietveld e cores das linhas da Figura 30

Fase Cristalina	Identificação ICSD	Quantificado (%)	Cor da linha
Quartzo	039830	20,59	Azul
Calcita	028827	3,11	Verde
Caulinita	087771	59,32	Magenta
Hidrotalcita	081963	1,34	Marrom claro
Muscovita	082478	12,32	Roxo
Portlandita	202220	3,33	Azul claro

Fonte: autoria própria.

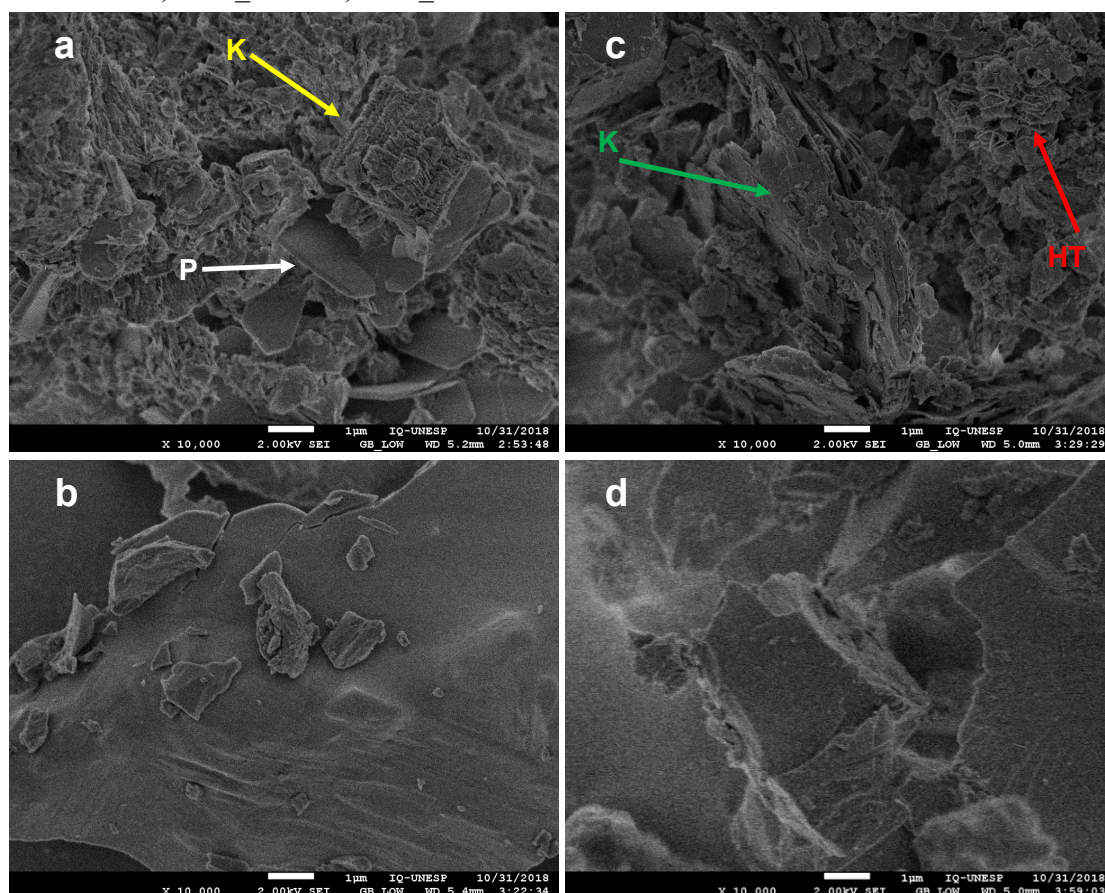
5.6 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA

Como pode ser observado na Figura 31a, a morfo-estrutura característica dos compósitos é, principalmente, definida pela estrutura característica dos argilominerais, um hexágono bem definido com lamelas. Ainda analisando a Figura 31a, observa-se

exatamente a estrutura dos argilominerais da caulinita (**K**) (seta amarela) e portlandita (**P**) (seta branca).

A Figura 31c apresenta uma nova estrutura formada após a síntese do compósito Pca4_seco devido à formação de possíveis tactóides e a intercalação ao adicionar as espécies de Ag à mistura de argilominerais (ver Figura 31c). Nota-se também a ausência da fase **P**, uma vez que em suspensão aquosa o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é dissociado e as espécies $-\text{OH}^-$ interagem com as espécies iônicas de Ag^+ e com os grupos basais de siloxano ($\cdots\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdots$) e os de borda $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+$, $\equiv\text{Al}-\text{OH}^0$ (grupos aluminol), $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$, $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$, $\equiv\text{Si}-\text{OH}^0$ (grupos silanol) e $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (LI; LIU; LI, 2015). Como dito anteriormente, o pH do meio influencia a protonação desses grupos e, portanto, nas condições de síntese (pH fortemente alcalino), muito provavelmente estejam no formato de $\equiv\text{Al}-\text{OH}^0$ (grupos aluminol) e $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (MA; EGGLETON, 1999).

Figura 31 – Imagens SEM em ampliação de 10000x para as amostras a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco e d) Pca4_sint



Fonte: autoria própria.

HT – Hidrotalcita; **P** – Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); **K** – caulinita

A partir da Figura 31c, os resultados das análises de XRD, das curvas DTA e DTG e dos espectros de infravermelho, pode-se confirmar que as espécies de Ag interagiram com os diferentes argilominerais presente na amostra de argila original, durante a síntese. Essas modificações podem ser claramente visualizadas quando se compara as imagens da Figura 31a e 31c.

Avaliando mais detalhadamente a Figura 31c, observa-se uma região distinta, destacada pela seta verde e uma fase esfoliada com a aparência em forma de "flores" (veja seta vermelha na Figura 31c). A formação dessa estrutura foi atribuída à fase não cristalina Ag-HT, formada pela interação entre as espécies de Ag e o argilomineral hidrotalcita (ABELLO *et al.*, 2005; DEBECKER; GAIGNEAUX; BUSCA, 2009). A formação dessa fase esfoliada concorda com o desaparecimento de um pico endotérmico de DTA a $T_{\text{pico}} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$ e em correspondência com a curva DTG, e o desaparecimento do pico de 2θ em: $11,66$ e $23,48^\circ$, os quais foram atribuídos à formação de uma nova fase não cristalina devido à interação entre as espécies HT e Ag (ABELLO *et al.*, 2005; OBADIAH *et al.*, 2012; ZHANG, J. *et al.*, 2010).

Avaliando as Figuras 31b e 31d, observa-se que as imagens SEM das amostras Bco_sint e Pca4_sint são totalmente diferentes das apresentadas nas Figuras 31a e 31c. As diferenças no aspecto das imagens SEM são atribuídas à desidroxilação, ao processo de sinterização das amostras e consequente coalescência das lamelas. Os processos de desidroxilação e de sinterização ocorrem diferentemente devido à presença ou ausência das espécies Ag inseridas nos argilominerais, como visto na discussão das curvas TG/DTA.

Os resultados da análise química por EDS das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint estão apresentados na Figura 38 (APÊNDICE B) também corroboram com as outras técnicas utilizadas para caracterizar esse novo compósito. Para amostra Bco_seco foram identificados os elementos: C, O, Mg, Al, Si, Ca e Au (Figura 38a). O elemento Au está presente em todos os resultados de EDS, uma vez que foi utilizado no processo de revestimento durante a preparação das amostras para realização das análises.

Para amostras de Pca4_seco (Figura 38c) e Pca4_sint (Figura 38d), os resultados de EDS obtidos para Ag, em concentrações relativas (massa /%), diminuem de 8,67 a 3,03% quando se avalia o processo de sinterização e seus efeitos na reorganização das estruturas. Essa diminuição no teor de Ag ocorrida no processo de sinterização pode ser

explicada pelo aprisionamento das espécies de Ag presentes nos argilominerais, devido ao fechamento dos espaços entre as camadas à medida que a temperatura aumenta até 1000 °C lentamente ($v_h \approx 0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$). Esse efeito de aprisionamento da espécie Ag é mostrado pelo grande sinal DTA endotérmico próximo a 883 °C, o qual é confirmado pela ausência de sinal de perda de massa na curva DTG correspondente, um indicativo de que está a ocorrer um evento físico e não químico, o qual ocorre para o argilomineral caulinita puro a uma temperatura próxima de 980 °C e é atribuído à formação da fase mulita, denominada porcelana ou espinélio de silício-alumínio (CHAKRABORTY, 1979).

5.7 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA PELO TESTE DE DIFUSÃO DO DISCO

Após a caracterização dos novos compósitos de argilominerais-Ag por diferentes técnicas de análise, esses foram aplicados em teste de difusão do disco (CLINICAL..., 2015) (teste de susceptibilidade do disco) para avaliar sua capacidade de inibição da ação bacteriana da cepa de *E. coli* (JM107 – descrição da cepa está apresentada no APÊNDICE F). O resumo dos resultados obtidos para os testes de difusão é apresentado na Tabela 7 e a evidência objetiva visual dos experimentos estão ilustrados nas Figuras 32 e 33.

Tabela 7 – Teste de difusão do disco – Resultados das zonas de inibição – todos os dados relatados correspondem ao valor médio (n = 4 repetições)

Amostra	Diâmetro inicial/ cm	Diâmetro final da zona de inibição/ cm	Difusão/ cm
Bco_seco (Fig. 32a)	1,311 (s = 0,013)	-	-
Bco_sint (Fig. 32b)	1,296 (s = 0,011)	-	-
Pca4_seco (Fig. 32c)	1,315 (s = 0,009)	2,943 (s = 0,164)	1,628 (s = 0,166)
Pca4_sint (Fig. 32d)	1,299 (s = 0,002)	-	-
Pca4_450 (Fig. 33b)	1,305 (s = 0,011)	1,506 (s = 0,013)	0,201 (s = 0,016)
Pca4_550 (Fig. 33c)	1,291 (s = 0,007)	-	-
Canamicina (Fig. 32e)	1,314 (s = 0,008)	4,309 (s = 0,085)	2,995 (s = 0,081)

Fonte: autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7 e na Figura 32, apenas a amostra Pca4_seco (zona de inibição média: 2,943 cm) apresenta uma atividade bactericida eficaz quando comparada ao antibiótico Canamicina (zona de inibição média: 4,309 cm). Essa efetividade do compósito Pca4_seco ocorreu devido à presença de espécies de Ag disponíveis para difundir no meio e atuar como um agente bactericida eficaz e, devido a essas propriedades, demonstra potencialidade em sua aplicação no tratamento de água em atendimento ao parâmetro microbiológico de potabilidade da água (CHERNOUSOVA; EPPLE, 2013).

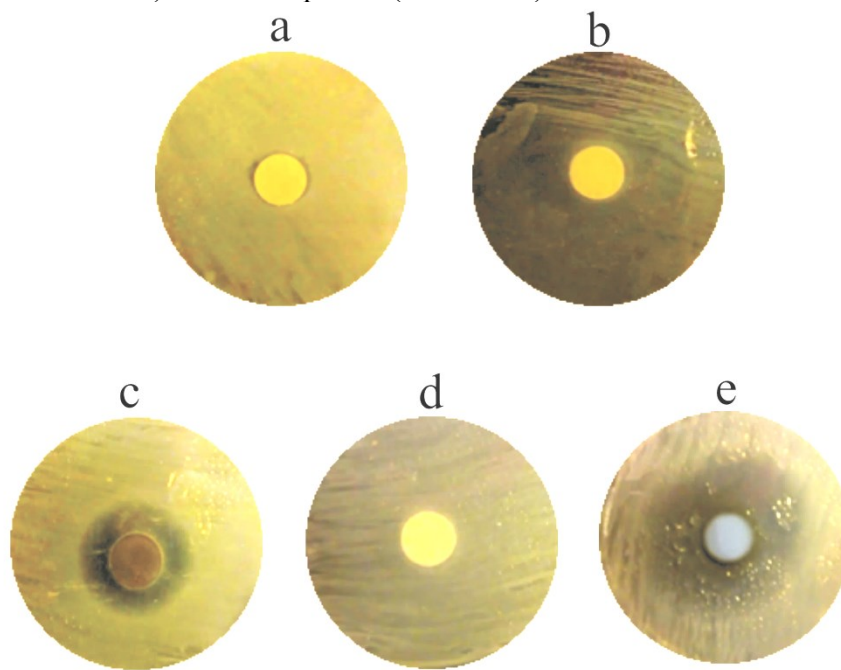
O compósito Pca4_sint, por outro lado, não apresentou atividade bactericida em comparação com Pca4_seco. Esse comportamento foi atribuído pelo fato de que, após o processo de sinterização, as espécies de Ag foram aprisionadas, as quais estão impedidas de agir por de duas formas, ou **1**) a impossibilidade de contato com as bactérias quando elas crescem na superfície do disco, ou **2**) o impedimento de sua difusão para a superfície do ágar na qual as bactérias são encontradas. Ou seja, na ausência interações física e / ou interações químicas das espécies Ag com as bactérias, esse composto sinterizado não mostra ação bactericida, como apresentado na Figura 32d. Esse comportamento ocorreu porque o processo de transferência de elétrons no fenômeno de oxirredução entre $O_{2(g)}$ (do ar) e Ag^0 não ocorre para geração das espécies Ag^+ e, portanto, o compósito não apresenta característica bactericida (CHERNOUSOVA; EPPLE, 2013; LI *et al.*, 2010; THURMAN; GERBA; BITTON, 1989).

Por outro lado, os resultados obtidos para o compósito Pca4_seco são perfeitamente comparáveis aos relatados na literatura recente por Magaña *et al.* (2008) utilizando argilomineral montmorilonita modificada com prata, por Patakfalvi, Oszko e Dekany (2003) que sintetizaram compósitos de caulinita modificados com nanopartículas de prata ou por Benli e Yalm (2017) que estudaram a atividade bactericida de fibra de argilomineral sepiolita modificada com íons Ag^+ e Cu^{2+} .

Como mencionado acima nas curvas DTG/DTA e análise de XRD, os compósitos Pca4_450 e Pca4_550 também foram testados contra o crescimento da cepa *E. coli* (JM107), cujos resultados do estão apresentados nas Figuras 33b e 33c. O compósito Pca4_450 são comparáveis com o Pca4_seco, uma vez que também apresentou uma zona de inibição de 1,506 cm ($s = 0,013$ cm) e que, apesar de ser um valor inferior, indica que o material calcinado até 450 °C, como mencionado acima na

preparação do material, possui espécies Ag disponíveis para difusão no meio ágar e consegue inibir o crescimento bacteriano.

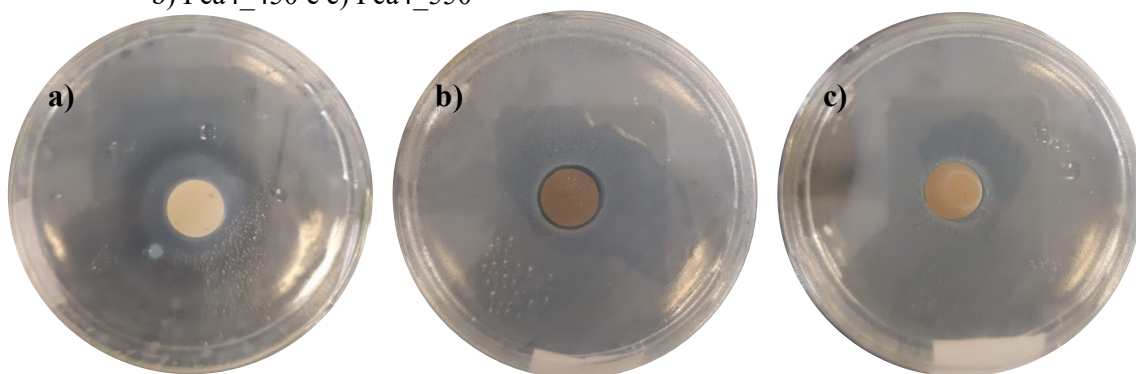
Figura 32 – Comparação visual do teste de difusão e a zona de inibição entre a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco; d) Pca4_sint e e) antibiótico padrão (canamicina)



Fonte: autoria própria.

Utilizando-se as curvas TG/DTA como norteadoras, foi realizado outro experimento de teste de difusão do disco com novos materiais, o Pca4_450, o Pca4_550 e a Canamicina novamente. Os resultados foram positivos para inibição do crescimento bacteriano, para o Canamicina o diâmetro final da zona de inibição formado foi de 4,050 cm (Figura 33a), para o compósito Pca4_450 o halo médio formado teve o diâmetro de 1,506 cm (Figura 33b) e para o compósito Pca4_550 (Figura 33c) o halo formado não foi possível realizar as medições utilizando-se do paquímetro convencional disponível.

Figura 33 – Comparação do teste de difusão do disco e da zona de inibição entre a) Canamicina; b) Pca4_450 e c) Pca4_550



Fonte: autoria própria.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que, a partir das técnicas de caracterização (TG/DTA, XRD e Refinamento Rietveld, FTIR/ATR, WD/XRF, FEG-SEM e EDS), a síntese do compósito foi obtida com efetividade, utilizando-se de uma abordagem parcimoniosa visando aplicação em processo industrial, devido à estruturação do material causada pelas interações entre a mistura de argilominerais presentes no material bruto (caulinita, hidrotalcita e muscovita, principalmente) com a Ag adicionada.

E, a partir da avaliação da capacidade bactericida do material pelo teste de difusão do disco, foi possível evidenciar sua efetividade contra cepas de *E. coli* JM107, sugerindo a possibilidade de aplicação do material sintetizado, sob as condições do experimento executado, para fabricação de velas de purificação de água com capacidade de inibição do crescimento bacteriano para atender aos parâmetros microbiológicos de potabilidade da água.

7 PERSPECTIVAS

- 1) Ensaio para avaliação da prata biodisponível por ensaio de lixiviação em água deionizada (Projeto Pibic-Reitoria com supervisão científica);
 - a. Avaliação da cinética de liberação de prata biodisponível para água deionizada a diferentes temperaturas;
 - b. Avaliação da cinética de liberação de prata biodisponível para água de torneira.
- 2) Estudo do comportamento eletroquímico do sistema (Projeto Pibic-Reitoria e Plano de trabalho Pibic Ensino Médio com supervisões científicas);
- 3) Produção em escala laboratorial de filtro em leito fixo dos compósitos Pca4_seco, Pca4_450 e Pca4_550;
- 4) Avaliação da capacidade bactericida dos compósitos Pca4_seco, Pca4_450 e Pca4_550 contra cepas como *Pseudomonas sp.*, *Staphylococcus sp.*, *Streptococcus sp.* e *Salmonella sp.*

REFERÊNCIAS

- ABELLO, S. *et al.* Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 2, p. 728-739, 2005.
- AJAYAN, P. M. Bulk metal and ceramics nanocomposites. *In*: AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposites science and technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 1-75.
- ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de Raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C114-18**: standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement. Pennsylvania: ASTM International, 2018. DOI: 10.1520/C0114-18.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2012.
- BABOS, D. V. *et al.* Direct determination of calcium and phosphorus in mineral supplements for cattle by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD/XRF). **Microchemical Journal**, v. 137, p. 272-276, 2018.
- BAES, C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**, New York: John Wiley and Sons, 1976.
- BAILEY, S. E. *et al.* A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BALAN, E.; KLOPROGGE, J. T. Theoretical aspects of Infrared and Raman spectroscopies. *In*: GATES, W. P. *et al.* (ed). **Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals**. Amsterdam: Elsevier, 2017. Chap. 2, p. 6-33. (Developments in clay science, v. 8).
- BALAN, E.; CALAS, G.; BISH, D. L. Kaolin-group minerals: from hydrogen-bonded layers to environmental recorders. **Elements**, v. 10, n. 3, p. 183-188, 2014.
- BAYLISS, P.; WARNE, S. S. J. Differential thermal analysis of siderite-kaolinite mixtures. **American Mineralogist**, v. 57, n. 5-6, p. 960-966, June 1972.
- BENLI, B.; YALM, C. The influence of silver and copper ions on the antibacterial activity and local electrical properties of single sepiolite fiber: a conductive atomic force microscopy (C-AFM) study. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 449-456, 2017.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, n. 1-6, p. 1-3, July 2001.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *In*: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (ed.). **Handbook of clay**

science. Amsterdam: Elsevier, 2006. Chap. 1, p. 1-18. (Developments in clay science, v. 1).

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p.

BOHOR, B. F.; HUGHES, R. E. Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 19, n. 1, p. 49-54, 1971.

BRINDLEY, G. W. **The X-ray identification and crystal structures of clay minerals**. London: The Mineralogical Society, 1951.

CALLISTER, W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. São Paulo: Grupo Gen-LTC, 2016.

CHAKRABORTY, A. K. Formation of silicon-aluminum spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 3-4, p. 120-124, 1979.

CHARLOT, G. **Les réactions chimiques en solution: l'analyse qualitative minérale**. 6e ed. Paris: Masson et Cie, 1969.

CHENG, Y. *et al.* Dehydroxylation and structural distortion of kaolinite as a high-temperature sorbent in the furnace. **Minerals**, v. 9, n. 10, p. 587, 2019.

CHERNOUSOVA, S.; EPPLE, M. Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 52, n. 6, p. 1636-1653, 2013.

CHIU, Y. *et al.* Fabrication and nonlinear optical properties of nanoparticle silver oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 3, p. 1996-2001, 2003.

CLEMENT, J. L.; JARRETT, P. S. Antibacterial silver. **Metal-based drugs**, v. 1, n. 5-6, p. 467-482, 1994.

CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE. **Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests**. 12th ed. Pennsylvania: CLSI, 2015.

CRYSTALLOGRAPHICA search-match, Version 2.1.1.1. [*S. I.*]: Oxford Cryosystems, c1996-2004. Disponível em: www.crystallographica.co.uk. Acesso em: 20 jan. 2020.

DAHLKE, J. G. Filtration and filtering media. **The Journal of the Society of Arts**, v. 9, n. 441, p. 439-444, 1861.

DAKAL, T. C. *et al.* Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 1831, 2016.

DEBECKER, D. P.; GAIGNEAUX, E. M.; BUSCA, G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 16, p. 3920-3935, 2009.

- FARHANIAN, S.; HATAMI, M. Thermal and morphological aspects of silver decorated halloysite reinforced polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 2069-2078, 2017.
- FARMER, V. C.; RUSSELL, J. D. The infra-red spectra of layer silicates. **Spectrochimica Acta**, v. 20, n. 7, p. 1149-1173, 1964.
- FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. DA. Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 205-210, 2014.
- FRANZIN, B. T. *et al.* Thermal and electrochemical studies of Fe(III) organophilic montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 713-723, 2018.
- FRANZIN, B. T. *et al.* Characterization of atmospheric aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 89, p. 238-251, 2020.
- GAINES, G. L.; VEDDER, W. Dehydroxylation of muscovite. **Nature**, v. 201, n. 4918, p. 495, 1964.
- GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1962.
- HASHEMIAN, S.; REZA SHAHEDI, M. Novel ag/kaolin nanocomposite as adsorbent for removal of acid cyanine 5R from aqueous solution. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-7, 2013.
- HORGNIÉS, M.; CHEN, J. J.; BOUILLON, C. Overview about the use of Fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. **WIT Transactions of Engineering Science**, v. 77, p. 251-262, 2013.
- HORVÁTH, E.; KRISTÓF, J.; FROST, R. L. Vibrational spectroscopy of intercalated kaolinites. Part I. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 2, p. 130-147, Mar. 2010.
- HUANG, H. T.; YANG, Y. Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 14, p. 2948-2953, 2008.
- HUGGETT, J. M.; SHAW, H. F. Field emission scanning electron microscopy—a high-resolution technique for the study of clay minerals in sediments. **Clay Minerals**, v. 32, n. 2, p. 197-203, 1997.
- IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- ITO, A.; WAGAI, R. Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. **Scientific Data**, v. 4, p. 170103, 2017.
- JIANG, J. Q.; ASHEKUZZAMAN, S. M. Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 191-199, 2012.

- JOHNS, W. D.; GRIM, R. E.; BRADLEY, W. F. Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. **Journal of Sedimentary Research**, v. 24, n. 4, p. 242-251, 1954.
- KARAKASSIDES, M. A.; GOURNIS, D.; PETRIDIS, D. An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites. **Clay Minerals**, v. 34, n. 3, p. 429-438, 1999.
- KAREL, F. B.; KOPARAL, A. S.; KAYNAK, E. Development of silver ion doped antibacterial clays and investigation of their antibacterial activity. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-6, 2015.
- KĘDZIORA, A.; SOBIK, K. Oporność bakterii na srebro-problem stary czy nowy?. **Kosmos**, v. 62, n. 4, p. 557-570, 2013.
- KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO W. J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.
- KIM, J. S. *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 95-101, 2007.
- KULIGIEWICZ, A. *et al.* Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface. **Clays and Clay Minerals**, v. 63, n. 1, p. 15-29, 2015.
- LAGALY, G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 11, n. 2-4, p. 87-88, 1996.
- LE CHATELIER, H. De l'action de la chaleur sur les argiles. **Bulletin de Minéralogie**, v. 10, n. 5, p. 204-211, 1887.
- LI, D.; LIU, S-A.; LI, S. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications. **Chemical Geology**, v. 396, p. 74-82, 2015.
- LI, W. R. *et al.* Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 1115-1122, 2010.
- LIU, J. *et al.* Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. **Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1-3, p. 276-279, 2007.
- LUPI, C. P. *et al.* Thermal and electrochemical studies of Cu(II) 8-hydroxyquinoline organophilic montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 799-810, 2018.
- MA, C.; EGGLETON, R. A. Cation exchange capacity of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 2, p. 174-180, 1999.
- 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, 2008.

- MENEZES, R. R. *et al.* Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163-169, 2009.
- MEWBURN, F. Is clay a mineral? **Notes and Queries**, v. s2-XI, n. 280, p. 371-371, 1861. DOI: 10.1093/nq/s2-XI.280.371-e. **(verificar esse Doi não corresponde a este artigo)**
- MEYER, P.; RIMSKY, A.; CHEVALIER, R. Structure d'une phase du nitrate d'argent instable à température et pression ordinaires. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 32, n. 4, p. 1143-1146, 1976.
- MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays Clay Miner**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.
- MURRAY, H. H. Overview - clay mineral applications. **Applied Clay Science**, v. 5, n. 5-6, p. 379-395, 1991.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: Wiley, 1977.
- NEGISHI, A.; OZAWA, T. The effect of grinding on DTA curves of silver nitrate. **Thermochimica Acta**, v. 2, n. 1, p. 89-91, 1971.
- OBADIAH, A. *et al.* Nano hydrotalcite as a novel catalyst for biodiesel conversion. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, n. 1, p. 321-327, 2012.
- OLIVEIRA, T. R. C.; PAIVA, M. P. Technological characterization of talc ore from Caçapava do Sul, RS-Brazil for development of a process route. **HOLOS**, v. 6, p. 147-161, 2017.
- OTTO, K. *et al.* Thermal decomposition study of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and AgNO_3 as precursors for plasmonic metal nanoparticles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 2, p. 1065-1072, 2014.
- PAIVA-SANTOS, C. de O. **Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de Raios X**. Orientador: Yvonne Primerano Mascarenhas. 1990. 188 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- PASTRE, I. A. *et al.* Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 661-669, 2004.
- PATAKFALVI, R.; OSZKO, A.; DEKANY, I. Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites. **Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1-3, p. 45-54, 2003.
- PAULIK, F.; PAULIK, J.; ARNOLD, M. Examination of the decomposition of AgNO_3 by means of simultaneous EGA and TG method under conventional and quasi isothermal circumstances. **Thermochimica Acta**, v. 92, p. 787–790, Sept. 1985.

- PAULING, L. The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 16, n. 7, p. 453, 1930.
- PEREIRA, A. H. A. *et al.* A study about the contribution of the α - β phase transition of quartz to thermal cycle damage of a refractory used in fluidized catalytic cracking units. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 449-456, 2014.
- PERSSON, K. **Materials data on AgNO₃ (SG:61) by materials project**. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2014a. DOI: 10.17188/1279797.
- PERSSON, K. **Materials Data on AgNO₃ (SG:160) by materials project**. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2014b. DOI: 10.17188/1307958.
- PRANDEL, L. V. *et al.* Analysis of Kaolinite isomorphic substitution and microstrain in hardsetting soils horizons through X-ray diffraction and the Rietveld Method. **Proceedings of the International Symposium on Crystallography**. v. 1, n. 3, p. 65-67, 2015.
- PRÜSS-USTÜN, A. *et al.* Burden of disease from inadequate water, sanitation and hygiene in low- and middle-income settings: A retrospective analysis of data from 145 countries. **Tropical Medicine and International Health**, v. 19, n. 8, p. 894-905, 2014.
- RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, 2009.
- RAO, C. N. R.; PRAKASH, B.; NATARAJAN, M. **Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates**. Washington: National Bureau of Standards, 1975. (NSRDS-NBS, 53).
- RITZ, M. *et al.* Determination of chlorite, muscovite, albite and quartz in claystones and clay shales by infrared spectroscopy and partial least-squares regression. **Acta Geodynamica Et Geomaterialia**, v. 9, n. 4, p. 511-520, 2012.
- ROWLAND, R. A. Differential thermal analysis of clays and carbonates. **Clays and Clay Minerals**, v. 1, n. 1, p. 151-163, 1952.
- RYTWO, G. Clay minerals as an ancient nanotechnology: historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. **Macla**, v. 9, p. 15-17, 2008.
- SADASIVAM, S.; RAO, S. M. Characterization of silver—kaolinite (AgK): an adsorbent for long-lived ¹²⁹I species. **SpringerPlus**, v. 5, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-1855-8>.
- SALJE, E. K. H. *et al.* Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals. **European Journal of Mineralogy**, v. 12, n. 3, p. 503-519, 2000.
- SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de Raios-X (WDXRF): ensaios de argilominerais**. Orientador: Nelson Batista de Lima. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear e Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SILVA, J. C. G. da. **Deconvolução no OriginLab (Origin e OriginPro) = Deconvolution in OriginLab (Origin and OriginPro)**. 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.33263.84647.

THE CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE. **Mercury, crystal structure visualization**. Versão CSD 3.9, Build RC1. [S. l.]: CCDC, 2001.

THURMAN, R. B.; GERBA, C. P.; BITTON, G. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 18, n. 4, p. 295-315, 1989.

TITA, D. L. **Refinamento sequencial e paramétrico pelo método de Rietveld: aplicação na caracterização de fármacos e excipientes**. Orientador: Carlos de Oliveira Paiva-Santos. 2018. 211 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

TOMBACZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 1-2, p. 75-94, 2004.

VAGVOLGYI, V. *et al.* Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 2, p. 302-308, 2008.

VALÁŠKOVÁ, M. *et al.* Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 22, p. 6287-6300, 2010.

VIEIRA, C. M. F.; SALES, H. F.; MONTEIRO, S. N. Efeito da adição de argila fundente ílítica em cerâmica vermelha de argilas cauliníticas. **Cerâmica**, v. 50, n. 315, p. 239-246, 2004.

WAKSHLAK, R. B-K.; PEDAHZUR, R.; AVNIR, D. Antibacterial activity of silver-killed bacteria: the "zombies" effect. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9555, 2015.

WATERHOUSE, G. I. N.; BOWMAKER, G. A.; METSON, J. B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 17, p. 3838–3845, 2001.

XOS®. **Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF)**. Disponível em: <https://www.xos.com/WDXRF>. Acesso em: 15 jan. 2020.

YANG, Z. *et al.* Aminobenzoate modified MgAl hydrotalcites as a novel smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1436-1443, 2013.

YAYA, Abu *et al.* Characterisation and identification of local kaolin clay from Ghana: A potential material for electroporcelain insulator fabrication. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 125-130, 2017.

ZHANG, J. *et al.* Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG/DTA-MS analyses. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 24, p. 10768-10774, 2010.

ZHANG, X. *et al.* Light-induced reduction of silver ions to silver nanoparticles in aquatic environments by microbial extracellular polymeric substances (EPS). **Water Research**, v. 106, p. 242-248, 2016.

ZHOU, X. *et al.* XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. **Solid Earth Sciences**, v. 3, n. 1, p. 16-29, 2018.

ZSIRKA, B. *et al.* Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. **Applied Clay Science**, v. 124-125, p. 54-61, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A - XRD COM FORNO ACOPLADO DA AMOSTRA DE AgNO_3_p

Para confirmação das curvas DTG e DTA procedeu-se a análise de XRD acoplado com forno³⁴, a qual possibilitou uma análise mais precisa das fases formadas durante o aquecimento até o ponto de fusão da amostra de AgNO_3_p , como ilustrado nas Figuras 34 e 35, TG/DTA (ΔT de 25 a 250 °C) e XRD-forno (2θ de 15 a 37° e ΔT de 25 a 215 °C), respectivamente.

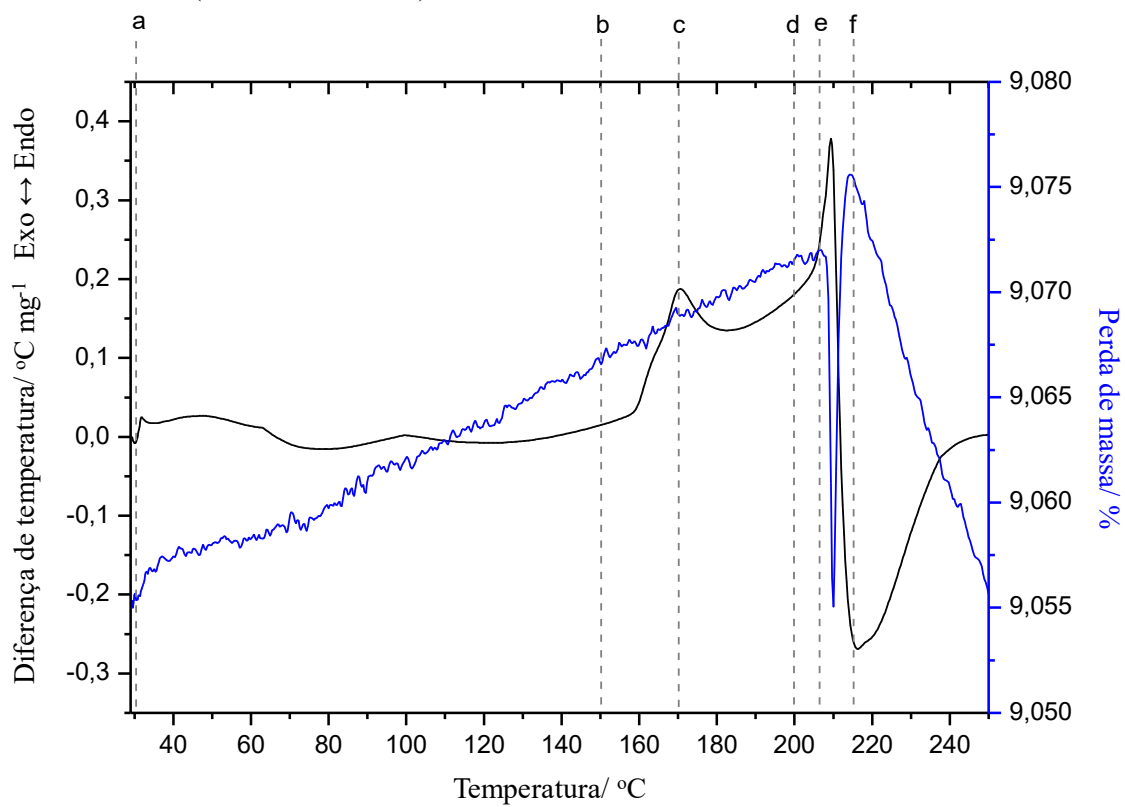
O ensaio de XRD com forno acoplado em condição de atmosfera de ar sintético apresentou que os picos característicos do AgNO_3 (sistema cristalino: ortorrômbico; grupo espacial: Pbca, identificação ICSD 201605, como observado na Figura 37a) em $2\theta \approx 19,5; 21,5; 24,2; 25,8; 32,8; 35,3^\circ$ tornam-se não cristalinos após 150°C e que novos picos característicos de novas fases cristalinas aparecem em $2\theta \approx 22,2; 31,7; 34,5^\circ$. Observou-se também o deslocamento do pico em $2\theta \approx 29,5^\circ$ para um valor de distância entre planos atômicos (d) maior, quando a temperatura passou de 25 a 150 °C, temperatura essa que apresentada na curva DTA mostra o momento da transição cristalina do AgNO_3 pode ser atribuída à formação do par iônico Ag^+NO_3^- , fazendo com que o plano cristalino (2 1 1) se desloque e a distância entre os planos atômicos sejam maiores.

A 170 °C tem-se a formação de um novo composto cristalino também com estrutura cristalina de AgNO_3 , no entanto do grupo espacial R3m (identificação ICSD: 035157) (RAO; PRAKASH; NATARAJAN, 1975) como observado na Figura 37b.

A 200 °C tem-se a formação de um novo composto cristalino, devido ao desaparecimento do pico $2\theta \approx 31,7^\circ$ referente ao plano cristalino (0 0 3), no entanto, não foi possível identificá-lo utilizando-se das bases de estruturas cristalinas de compostos inorgânicos. E a 206 e 215 °C o composto já está fundido e o líquido não apresenta cristalinidade.

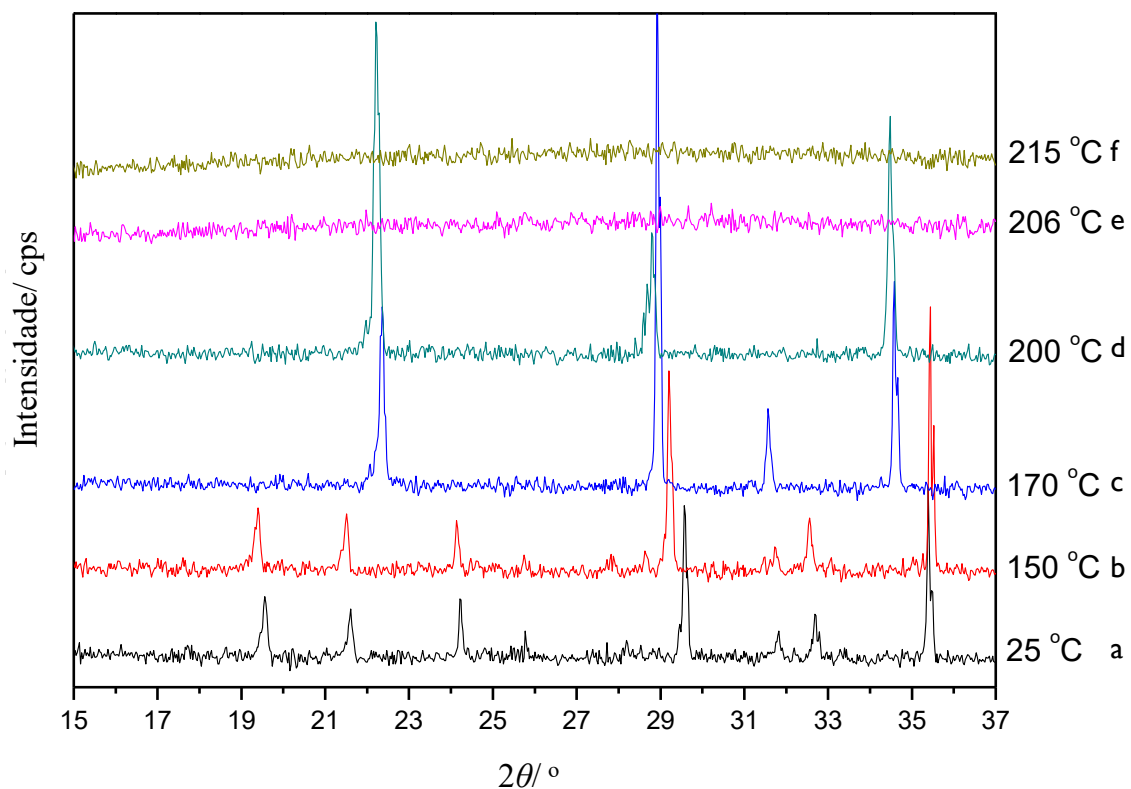
³⁴Utilizou-se um difratômetro da marca: PANalytical, modelo: X'Pert Pro MPD para medidas em filmes, pó e sólidos com trocador automático de 15 posições e com possibilidade de realização de medidas em temperatura controlada até 1200 °C. Equipamento multiusuário sob coordenação do Laboratórios de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) – PPG Física, UEL (Londrina-PR).

Figura 34 – Curvas TG/DTA em atmosfera oxidante de ar sintético do AgNO_3_p (ΔT de 25 a 250 °C)



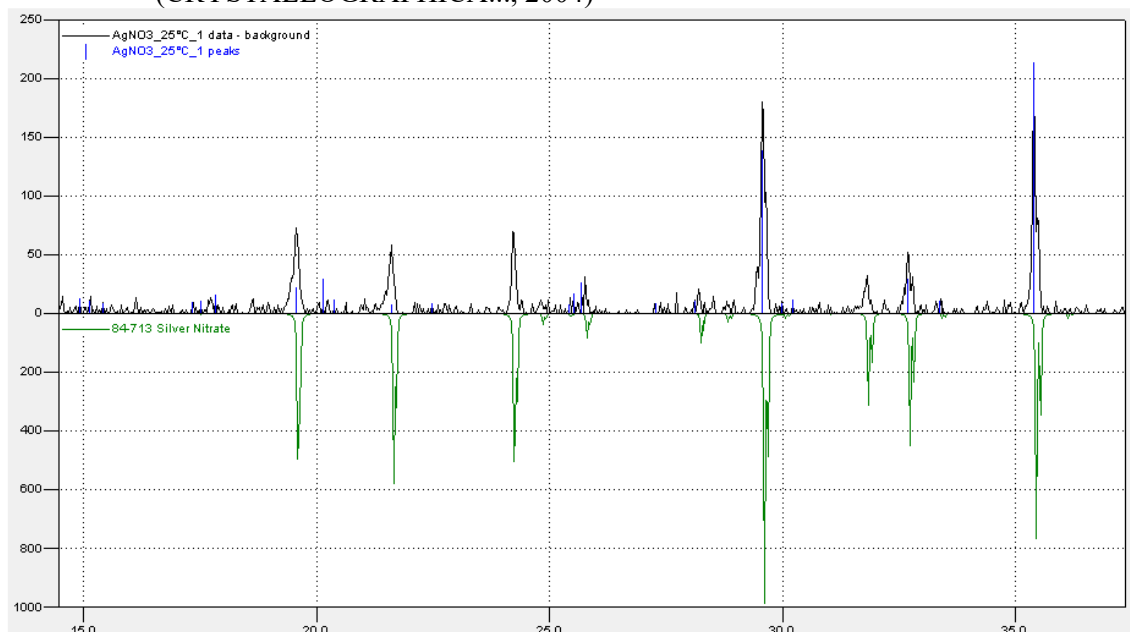
Fonte: autoria própria.

Figura 35 – Difractogramas de Raios X com forno acoplado da amostra AgNO_3_p



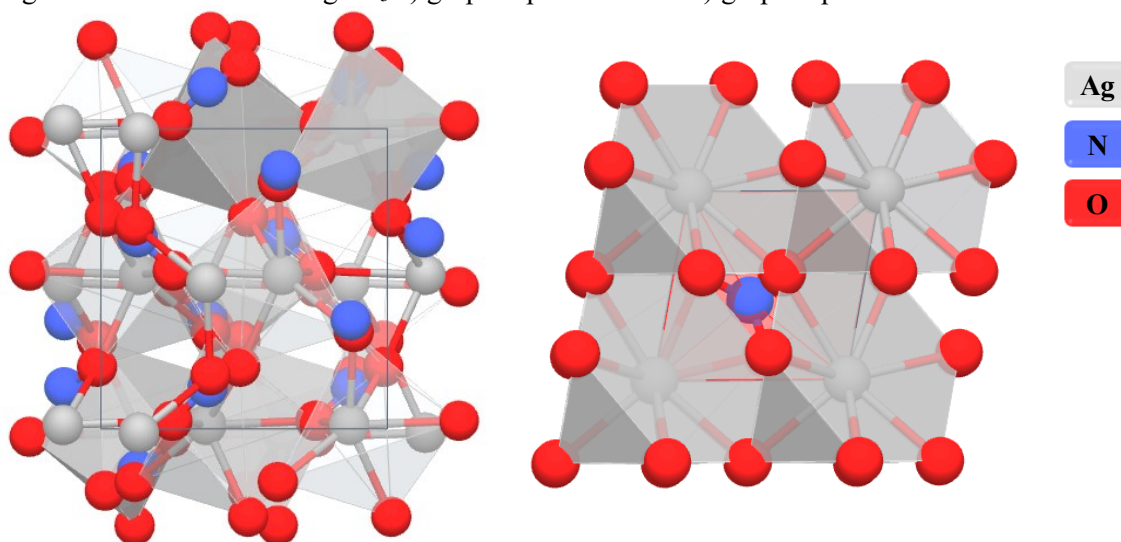
Fonte: autoria própria.

Figura 36 – Search Match realizado para difratograma de Raios X da amostra AgNO_3 _p à 25 °C utilizando software *Crystallographica Search-Match* (CRYSTALLOGRAPHICA..., 2004)



Fonte: autoria própria.

Figura 37 – Estruturas de AgNO_3 a) grupo espacial $Pbca$ e b) grupo espacial $R3m$



a) Ortorrômbico $Pbca$

b) Trigonal $R3m$

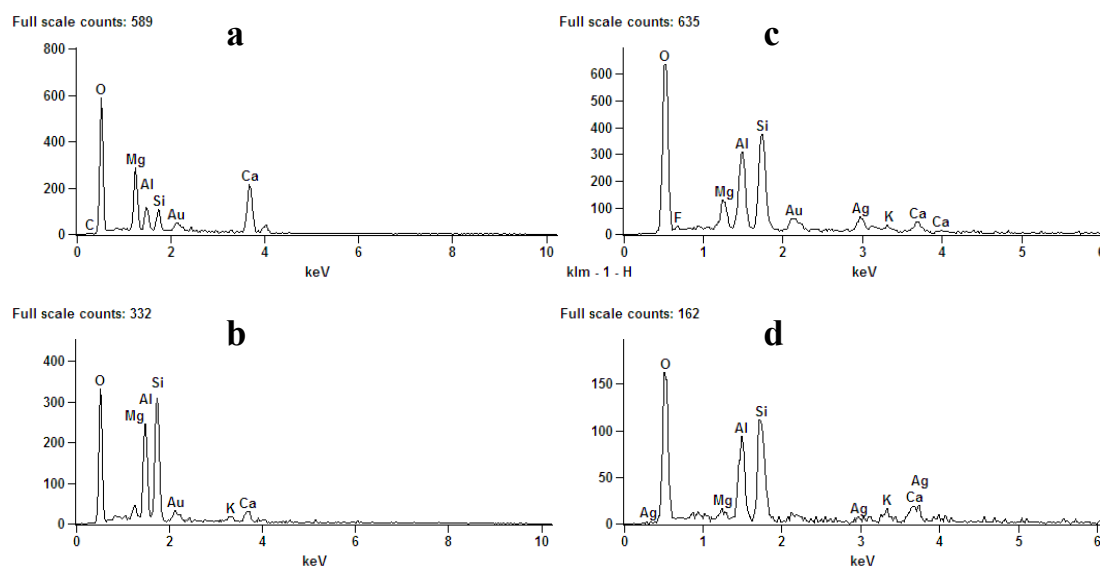
Fonte: adaptado de a) Persson (2014a) e b) Persson (2014b)

O evento endotérmico apresentado na curva DTA em aproximadamente 170 °C corresponde à mudança da estrutura de AgNO_3 do grupo espacial $Pbca$ para o grupo $R3m$, o que remete a uma redução brusca de volume da célula unitária de 543 Å³ para 67 Å³, aproximadamente, logo os parâmetros de rede: as arestas (a , b e c) e os ângulos de ligação (α , β e γ) e densidade foram significativamente alterados.

APÊNDICE B – Análise EDS (ampliação de 7000x) das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint

As análises químicas por EDS e a composição principal da superfície das amostras Bco_seco, Bco_sint, Pca4_seco e Pca4_sint estão apresentadas na Figura 38 e pode-se notar que a concentração percentual relativa do elemento Ag possui um valor mais baixo para Pca4_sint, onde a coalescência das partículas e o fechamento dos espaços interlamelares aprisionam e dispersam as espécies de Ag na porcelana formada durante a sinterização, dificultando sua quantificação por técnicas de superfície e prejudicando a liberação das espécies durante os testes de difusão.

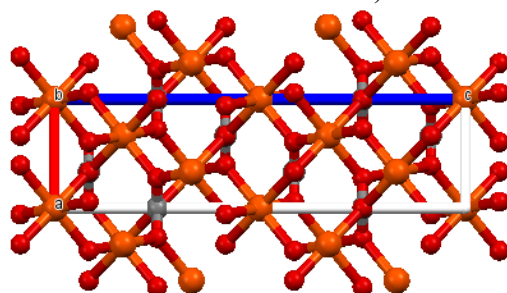
Figura 38 – Análise Química por EDS das amostras a) Bco_seco; b) Bco_sint; c) Pca4_seco; e d) Pca4_sint



Fonte: autoria própria.

APÊNDICE C – Estruturas cristalinas da a) Siderita e b) Calcita

Figura 39 – Detalhes das estruturas cristalinas da A) Siderita e B) Calcita



A) Siderita

Card Information

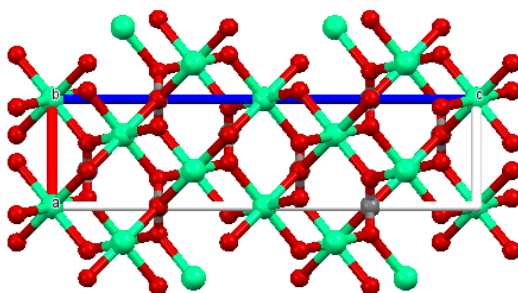
Names: Iron Carbonate
Siderite
Formula: Fe (C O₃)
PDF Number: 83-1764

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral
a: 4.69160 **c:** 15.37960
Density (D_x): 3.937 **Z:** 6
Space Group: R-3c (no. 167)

Comments and Additional Information

ICSD Number: 100678



B) Calcita

Card Information

Names: Calcium Carbonate
Calcite, syn
Formula: Ca (C O₃)
PDF Number: 86-174

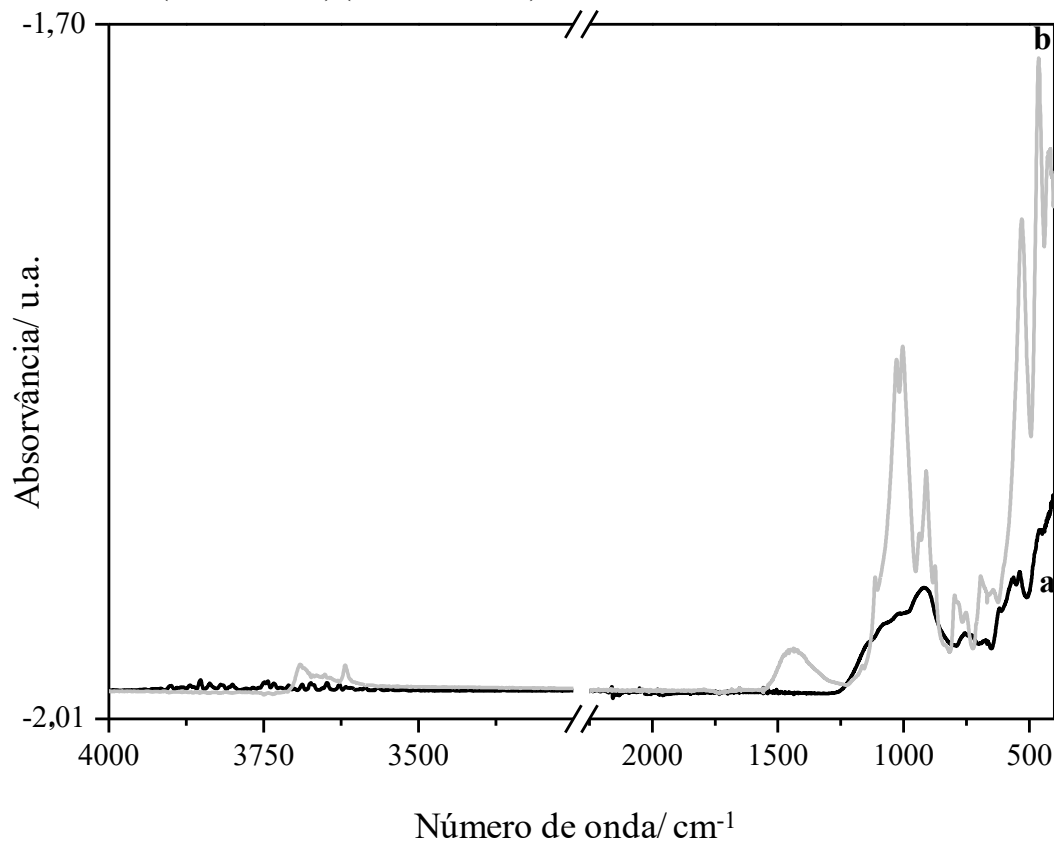
Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral
a: 4.988 **c:** 17.068
Density (D_x): 2.711 **Z:** 6
Space Group: R-3c (no. 167)
ICSD Number: 080869

Fonte: adaptado do *software* CCDC (THE CAMBRIDGE...,2001).

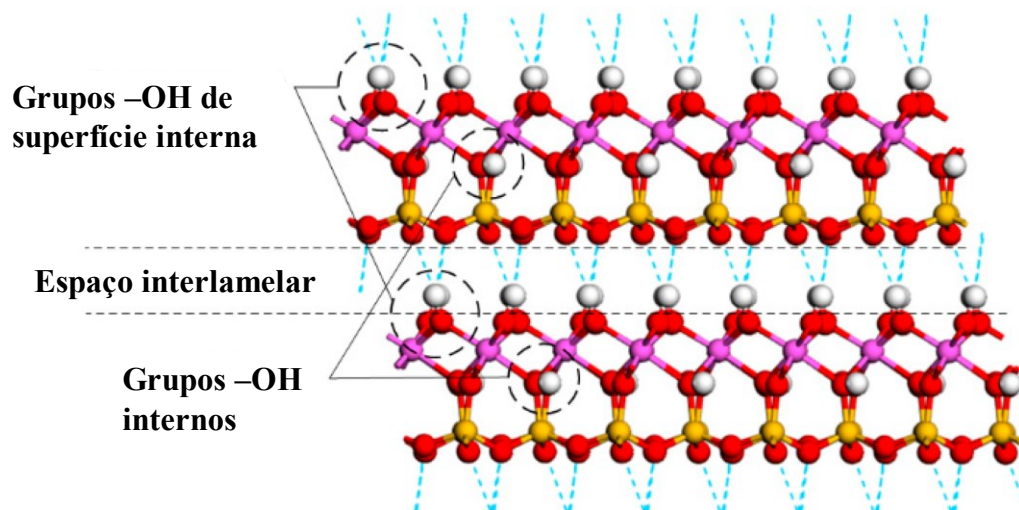
APÊNDICE D – Espectro de absorção na região do Infravermelho completo e bandas dos grupos -OH dos argilominerais

Figura 40 – Espectros de infravermelho para amostras Bco_seco (curva preta a) e Pca4_seco (curva cinza b) ($400 \leq \nu \leq 4000$) cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

Figura 41 – Comparação entre grupos -OH internos e de superfície interna da caulinita



Fonte: adaptado de Cheng *et al.* (2019)

APÊNDICE E – Refinamento Rietveld das estruturas da amostra Bco_seco

Analysis Report

Data Files

Data file 1 : Bco_seco.xy

Global R-Values

Rexp : 5.17 Rwp : 16.69 Rp : 11.58 GOF : 3.23
 Rexp` : 5.59 Rwp` : 18.03 Rp` : 12.52 DW : 0.22

File 1 : "Bco_seco.xy"

Range Number : 1

R-Values

Rexp : 5.17 Rwp : 16.69 Rp : 11.58 GOF : 3.23
 Rexp` : 5.59 Rwp` : 18.03 Rp` : 12.52 DW : 0.22

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Quartz	21(5) %
Phase 2	: Calcite	3.1(7) %
Phase 3	: Kaolinite	59(13) %
Phase 4	: Hydrotalcite	1.3(4) %
Phase 5	: "Muscovite 2M1"	10(20) %
Phase 6	: Portlandite2	3.3(8) %

Background

One on X		4700(1000)
Chebyshev polynomial, Coefficient	0	40(20)
	1	-42(17)
	2	23(5)

Instrument

Primary radius (mm)	185
Secondary radius (mm)	185
Linear PSD 2Th angular range (°)	3.95
FDS angle (°)	0.25
Beam spill, sample length (mm)	20
Intensity not corrected	
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	1.33(17)
Secondary Sollers (°)	1.33(17)

Corrections

Specimen displacement	0.077(4)
LP Factor	0

Miscellaneous

X Calculation Step	0.02
Start X	7

Peaks Phase 1

Phase name	Peaks Phase:0	
Type	Position	I
	7.5(4)	12(4)
	Cry size Lor	1.4(2)
	k: 1, LVol-IB(nm)	0.86(14)
	k: 0.89, LVol-FWHM(nm)	1.2(2)
	11.690(8)	1.04(10)
	Cry size Lor	63(11)

k: 1, LVol-IB(nm) 40(7)
k: 0.89, LVol-FWHM(nm) 56(10)

Structure 1

Phase name Quartz
R-Bragg 3.981
Spacegroup P3121
Scale 0.00247(3)
Cell Mass 180.253
Cell Volume (Å³) 113.118(14)
Wt% - Rietveld 21(5)
Double-Voigt|Approach
Cry size Lorentzian 200.0
Cry size Gaussian 200.0
k: 0.89 LVol-IB (nm) 79.913
k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 108.498
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 94.764(12)
Crystal Density (g/cm³) 2.6461(3)
Lattice parameters
a (Å) 4.9151(3)
c (Å) 5.4067(4)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Si1	3	0.46980	0.00000	0.33333	Si+4 1	0.4
O1	6	0.41510	0.26750	0.21390	O-2 1	0.4

Structure 2

Phase name Calcite
R-Bragg 7.731
Spacegroup 167
Scale 0.000035(3)
Cell Mass 588.289

Cell Volume (\AA^3)	368.2(4)
Wt% - Rietveld	3.1(7)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	63(10)
k: 1 LVol-IB (nm)	40(7)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	56(9)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	179.9(2)
Crystal Density (g/cm ³)	2.653(3)
Lattice parameters	
a (\AA)	4.995(3)
c (\AA)	17.046(10)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
ca_1	6	0.00000	0.00000	0.00000	ca	0.8709	1
mg_1	6	0.00000	0.00000	0.00000	mg	0.129	1
c_1	6	0.00000	0.00000	0.25000	c	1	1
o_1	18	0.25870	0.00000	0.25000	o	1	1

Structure 3

Phase name	Kaolinite
R-Bragg	7.997
Spacegroup	C1
Scale	0.000853(9)
Cell Mass	516.321
Cell Volume (\AA^3)	330.09(6)
Wt% - Rietveld	59(13)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	84(2)
Cry size Gaussian	220(30)
k: 1 LVol-IB (nm)	49.2(16)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	66(3)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	79.419(14)
Crystal Density (g/cm ³)	2.5974(4)
Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 1)	0.622(2)
Lattice parameters	

a (Å)	5.1596(6)
b (Å)	8.9428(10)
c (Å)	7.4006(4)
alpha (°)	91.703(6)
beta (°)	104.743(6)
gamma (°)	89.847(9)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Al1	2	0.29860	0.49550	0.47550	Al+3	1	0.2
Al2	2	0.79370	0.33060	0.47440	Al+3	1	0.2
Si1	2	-0.00320	0.33830	0.09240	Si+4	1	0.2
Si2	2	0.51080	0.16680	0.09380	Si+4	1	0.2
O1	2	0.05030	0.35380	0.31610	O-2	1	0.2
O2	2	0.12170	0.66270	0.31660	O-2	1	0.2
O3	2	0.00000	0.50000	0.00000	O-2	1	0.2
O4	2	0.21030	0.23180	0.02440	O-2	1	0.2
O5	2	0.20370	0.76390	0.00030	O-2	1	0.2
O6	2	0.05040	0.96870	0.32530	O-2	1	0.2
O7	2	-0.04110	0.16570	0.60430	O-2	1	0.2
O8	2	0.03730	0.47320	0.60410	O-2	1	0.2
O9	2	0.03640	0.85640	0.60800	O-2	1	0.2
H1	2	0.14230	0.03530	0.34740	H	1	0.194
H2	2	0.05600	0.18000	0.70100	H	1	0.034
H3	2	0.03600	0.48600	0.70800	H	1	0.082
H4	2	0.03300	0.79500	0.69800	H	1	0.028

Structure 4

Phase name	Hydrotalcite
R-Bragg	7.254
Spacegroup	R-3mH
Scale	0.000077(15)
Cell Mass	231.994
Cell Volume (Å ³)	182.5(2)
Wt% - Rietveld	1.3(4)
Double-Voigt Approach	

Cry size Lorentzian	180.0
Cry size Gaussian	180.0
k: 1 LVol-IB (nm)	80.811
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	97.648
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	41.79(6)
Crystal Density (g/cm ³)	2.111(3)
Lattice parameters	
a (Å)	3.0471(17)
c (Å)	22.697(18)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Mg1	3	0.00000	0.00000	0.00000	Mg+2 1	0.227
O1	6	0.00000	0.00000	0.37634	O-2 1	0.385
H1	6	0.00000	0.00000	0.41800	H 1	0.84
O2	18	0.10580	0.89420	0.50000	O-2 0.1667	0.29
C1	6	0.33333	0.66667	0.50000	C 0.0833	0.84
H2	6	0.33333	0.66667	0.50000	H 0.5	0.84

Structure 5

Phase name	Muscovite 2M1
R-Bragg	6.603
Spacegroup	C12/c1
Scale	0.000016(2)
Cell Mass	2000(4000)
Cell Volume (Å ³)	936.2(6)
Wt% - Rietveld	10(20)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	55(7)
Cry size Gaussian	0(1300000)
k: 1 LVol-IB (nm)	35(8)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	49(7)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	100(800)
Crystal Density (g/cm ³)	4(6)
Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 2)	0.642(12)

Lattice parameters

a (Å)	5.200 (2)
b (Å)	9.026 (4)
c (Å)	20.047 (3)
beta (°)	95.72 (2)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beg
O1	8	0.75240	0.30770	0.15853	O-2	1	1.2
O2	8	0.25180	0.37270	0.17000	O-2	1	1.08
O3	8	0.41080	0.09280	0.16950	O-2	1	1.07
O4	8	0.38420	0.25180	0.05401	O-2	1	0.65
O5	8	0.96200	0.44420	0.05384	O-2	1	0.73
O6	8	0.95710	0.06220	0.05080	O-2	0.7 (11)	0.76
O7	8	0.95710	0.06220	0.05080	O-2	0.7 (11)	0.76
F1	8	0.95710	0.06220	0.05080	F-1	0 (2)	0.76
Si1	8	0.45080	0.25839	0.13644	Si+4	0 (5)	0.54
Al1	8	0.45080	0.25839	0.13644	Al+3	2 (5)	0.54
Si2	8	0.96450	0.42948	0.13638	Si+4	0 (4)	0.53
Al2	8	0.96450	0.42948	0.13638	Al+3	2 (5)	0.53
Al3	8	0.24980	0.08334	0.00001	Al+3	1.31 (11)	0.57
Ti1	8	0.24980	0.08334	0.00001	Ti+4	0.0095	0.57
Fe1	8	0.24980	0.08334	0.00001	Fe+2	0.0105	0.57
Mg1	8	0.24980	0.08334	0.00001	Mg+2	0.01	0.57
Ca1	4	0.00000	0.09790	0.25000	Ca+2	0 (15)	1.84
Na1	4	0.00000	0.09790	0.25000	Na+1	2 (14)	1.84
K1	4	0.00000	0.09790	0.25000	K+1	0 (7)	1.84

Structure 6

Phase name	Portlandite2
R-Bragg	6.325
Spacegroup	P-3m1
Scale	0.00202 (17)
Cell Mass	74.093
Cell Volume (Å ³)	54.50 (5)

Wt% - Rietveld	3.3(8)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	90(60)
Cry size Gaussian	39(9)
k: 0.89 LVol-IB (nm)	22(6)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	28(6)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	218.3(2)
Crystal Density (g/cm ³)	2.258(2)
Lattice parameters	
a (Å)	3.5925(13)
c (Å)	4.876(3)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Ca1	1	0.00000	0.00000	0.00000	Ca+2 1	1
O1	2	0.33333	0.66667	0.23410	O-2 1	1
H1	2	0.33333	0.66667	0.42480	H 1	1

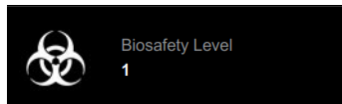
APÊNDICE F – Detalhes da cepa de *E. coli* JM107



Product Sheet

Escherichia coli (ATCC® 47014™)

Please read this **FIRST**



Intended Use

This product is intended for research use only. It is not intended for any animal or human therapeutic or diagnostic use.

Citation of Strain

If use of this culture results in a scientific publication, it should be cited in that manuscript in the following manner: *Escherichia coli* (ATCC® 47014™)

Shipping Information

Distributed: freeze-dried



Description

Designation: JM107

Deposited Name: *Escherichia coli* (Migula) Castellani and Chalmers

Genotype: F' traD36 proA+ proB+ lacIq delta(lacZ)M15 delta(pro-lac) supE44 hsdR17 mcrA gyrA96 endA1 thi-1 relA1 lambda-



Propagation

Medium

ATCC® Medium 1065: LB Agar/Broth, Miller

Growth Conditions

Temperature: 37.0°C



References

References and other information relating to this product are available online at www.atcc.org.



Biosafety Level: 1

Appropriate safety procedures should always be used with this material. Laboratory safety is discussed in the current publication of the *Biosafety in Microbiological and Biomedical Laboratories* from the U.S. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention and National Institutes for Health.

ATCC Warranty

ATCC® products are warranted for 30 days from the date of shipment, and this warranty is valid only if the product is stored and handled according to the information included on this product information sheet. If the ATCC® product is a living cell or microorganism, ATCC lists the media formulation that has been found to be effective for this product. While other, unspecified media may also produce satisfactory results, a change in media or the absence of an additive from the ATCC recommended media may affect recovery, growth and/or function of this product. If an alternative medium formulation is used, the ATCC warranty for viability is no longer valid.

Disclaimers

This product is intended for laboratory research purposes only. It is not intended for use in humans. While ATCC uses reasonable efforts to include accurate and up-to-date information on this product sheet, ATCC makes no warranties or representations as to its accuracy. Citations from scientific literature and patents are provided for informational purposes only. ATCC does not warrant that such information has been confirmed to be accurate. This product is sent with the condition that you are responsible for its safe storage, handling, and use. ATCC is not liable for any damages or injuries arising from receipt and/or use of this product. While reasonable effort is made to insure authenticity and reliability of materials on deposit, ATCC is not liable for damages arising from the misidentification or misrepresentation of such materials.

Please see the enclosed Material Transfer Agreement (MTA) for further details regarding the use of this product. The MTA is also available on our Web site at www.atcc.org

Additional information on this culture is available on the ATCC web site at www.atcc.org.
© ATCC 2018. All rights reserved. ATCC is a registered trademark of the American Type Culture Collection. [08/17]

American Type Culture Collection
PO Box 1549
Manassas, VA 20108 USA
www.atcc.org

800.638.6597 or 703.365.2700
Fax: 703.365.2750
Email: Tech@atcc.org

Or contact your local distributor

ANEXO

ANEXO A – Publicação em periódico

Author's personal copy

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09267-w>



Thermal, morphostructural and spectrometric characterization of an antibacterial kaolinite-based filter modified with silver for water treatment

Filipe Corrêa Guizzellini¹ · Bruno Trevizan Franzin¹ · Matheus Antonio da Silva¹ · Luciana Mazotti Abra² · Ossamu Hojo³ · Iêda Aparecida Pastre² · Clóvis Augusto Ribeiro¹ · Carlos de Oliveira Paiva-Santos⁴ · Fernando Luis Fertonani^{1,2}

Received: 10 October 2019 / Accepted: 1 January 2020
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2020

Abstract

The aim of this work is to synthesize and characterize a new structured silver–clay dried, calcined or sintered at different temperatures composite by TG–DTA analysis, FTIR spectrometry analysis, XRD and Rietveld refinement, WD–XRF spectrometry, FEG–SEM images and EDS chemical analysis and to evaluate the antibacterial capacity of the new composite by the diffusion disk test against *E. coli* strains to attend water potability parameters. TG–DTA curves of Bco_dried suggested the presence of kaolinite, muscovite and hydrotalcite by the different events of structural water loss at different atmospheres. The interaction of Ag–clay might have occurred with hydrotalcite as can be inferred by the disappearance of the event at 408.9 °C (N₂) and 433.4 °C (air). FTIR spectra showed that the modification occurred because of the changes that can be observed in the band range of (750 ≤ ν ≤ 1350) cm⁻¹ for inner –OH and Si–O bonds. The Bco_dried composition was quantified by XRD and Rietveld refinement, and crystalline phases are quartz, calcite, kaolinite, hydrotalcite, muscovite, and portlandite. After sintering, the material presented the formation of new crystalline phases, due to the loss of structural water. When modified, the sample had no characteristic peaks of hydrotalcite, suggesting an interaction with Ag species. The compositions estimated for all samples by WD–XRF are mostly of Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Ti, and Ag. After modification, Ag increased significantly for Pca4_dried and Pca4_sint. SEM images presented the hexagonal characteristic of layered clay material and showed the interaction with Ag added. The susceptibility test showed that Pca4_dried has an antibacterial capacity against *E. coli* JM107 strains.

Keywords TG–DTA · XRD · FTIR · WD–XRF · FEG–SEM images · Antibacterial clay filter for water treatment

Introduction

Nowadays, technologies have been developed as immediate responses to environmental catastrophes and human improbitly with natural resources, and consequently, create corrective actions for the issues caused by water misuse, which has

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09267-w>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Fernando Luis Fertonani
 fernando.luis@unesp.br

¹ Departamento de Química Analítica, Institute of Chemistry, São Paulo State University (Unesp), Araraquara, SP CEP 14800-060, Brazil

² Departamento de Química e Ciências Ambientais, Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences, São Paulo State University (Unesp), São José do Rio Preto, SP CEP 15054-000, Brazil

³ Departamento de Bioquímica e Tecnologia, Institute of Chemistry, São Paulo State University (Unesp), Araraquara, SP CEP 14800-060, Brazil

⁴ Departamento de Físico-Química, Institute of Chemistry, São Paulo State University (Unesp), Araraquara, SP CEP 14800-060, Brazil

Published online: 14 January 2020

Springer