



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Renata Cassuriaga Germani Beiler

**ESTUDO DA CINÉTICA DE INCORPORAÇÃO DE ZINCO EM
BENTONITA: DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL
ANTIMICROBIANO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Nivaldo Cabral Kuhn, PhD.

Coorientador: Prof. Elídio Angioletto, Dr.

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.Eng.

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da Universidade
Federal de Santa Catarina

B422e Beiler, Renata Cassuriaga Germani

Estudo da cinética de incorporação de zinco a bentonita
[dissertação] : desenvolvimento de material antimicrobiano /
Renata Cassuriaga Germani Beiler ; orientador, Nivaldo Cabral
Kuhnen. - Florianópolis, SC, 2012.

79 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Agentes
antiinfeciosos. 4. Bentonita. 5. Cinética química. I. Kuhnen,
Nivaldo Cabral. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

Renata Cassuriaga Germani Beiler

**ESTUDO DA CINÉTICA DE INCORPORAÇÃO DE ZINCO EM
BENTONITA: DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL
ANTIMICROBIANO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 31 de maio de 2012.

Prof. Leonel Teixeira Pinto, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Nivaldo Cabral Kuhnem,
PhD.
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Humberto Gracher Riella,
Dr.Ing.
Coorientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Elídio Angioletto, Dr.
Coorientador
Universidade UNESC

Prof. Michael Peterson, Dr.
Avaliador
Universidade UNESC

Prof. Adriano Michael Bernadin, Dr.
Avaliador
Universidade UNESC

Aos meus pais Renato e
Ariane e ao meu marido Denilson,
pelo apoio, incentivo, e por todo amor
compartilhado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por minha saúde, e por manter minha fé nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Renato e Ariane pela excelente educação, amor e carinho incondicionais.

A meu marido Denilson, por sua paciência e por seu incentivo.

As minhas irmãs Adlin e Rahysa, mesmo longe sempre presentes.

Aos meus avós, Luiz Carlos de Cerqueira Cassuriaga (*in memoriam*) e Marilene Gonçalves Cassuriaga pelo amor, carinho e palavras de sabedoria e conforto.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, pela oportunidade, prof. Humberto Gracher Riella pelo acolhimento e prof. Elídio Angioletto, por toda dedicação e atenção,

Aos demais professores do departamento por compartilharem seus conhecimentos.

Ao professor Erlon Mendes, por dedicar valiosas horas para ajudar uma completa desconhecida.

Aos professores Adriano M. Bernardin e Michael Peterson por suas correções e sugestões para melhorar e enriquecer meu trabalho.

A professora Maique Weber Biavatti por sua inestimável ajuda e incentivo.

Aos professores Rogério Côrrea e Albertina Xavier da Rosa Côrrea, pela força inigualável, e pelo exemplo.

Aos companheiros do laboratório, Camila, Laura, Letícia, Marivone, Andréia, Kelly, Jarina, Daniel, Jonas, Afonso, enfim, todos, pelas conversas e por compartilharem das mesmas dificuldades.

À Rozi, pela conversa amiga, pelo apoio, incentivo e carinho, bem como pelo belo exemplo que ela é jamais me esquecerei de ti.

Agradeço também a Jeane Rosário Rodrigues, pela grande ajuda, pela paciência em responder e-mails enormes cheios de dúvidas.

À Raquel e ao Júnior, um casal que esteve sempre presente na minha trajetória, em especial a Raquel pela ajuda com as análises antimicrobianas e pelas explicações.

Aos bolsistas dos laboratórios do Ipat, na UNESC em Criciúma pela grande ajuda.

A Universidade Federal de Santa Catarina pela infraestrutura.

A CAPES, pelo incentivo financeiro, sem o qual este trabalho não seria realizado.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem”. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Fernando Sabino

RESUMO

Muitos são os processos industriais que utilizam as argilas esmectíticas, também denominadas bentonitas, como matéria-prima no desenvolvimento de produtos para diversas aplicações, devido às suas propriedades físico-químicas e tecnológicas bastante atraentes. Levando em consideração o grande número de micro-organismos patogênicos existentes e conseqüentemente as doenças por eles causadas, desenvolveu-se uma linha de pesquisa relacionada ao estudo cinético da adsorção de nitrato de zinco em bentonita, para o desenvolvimento de materiais com ações antimicrobianas. O presente trabalho estuda a cinética de incorporação de zinco à bentonita Coral de Moçambique, através da técnica de adsorção química. A concentração da solução de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) foi otimizada com o auxílio da quantificação do metal adsorvido na argila através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. Desta forma, foi possível otimizar os parâmetros cinéticos, como pH igual a 6,3 e temperatura de troca de $50^\circ C$, envolvidos no processo de adsorção de zinco pela bentonita. As características antimicrobianas da bentonita enriquecida com zinco foram verificadas através dos testes de concentração inibitória mínima, que resultou numa CIM de 1,5 e 1,7 g/l *E. coli* e *S. aureus* respectivamente, e disco difusão em ágar onde foi possível comprovar que a adição de zinco à mesma confere-lhe características para sua utilização como agente antimicrobiano.

Palavras-chave: Adsorção, antimicrobiano, bentonita, cinética.

ABSTRACT

There are many industrial processes using the smectite clays, bentonites also known as feedstock in the development of products for various applications because of its physico-chemical and technological characteristics very attractive. Considering the large number of pathogenic microorganisms and the existing diseases caused by them, the development of antimicrobial materials is a growing area of research. Therefore, this study deals with the adsorption kinetics of zinc nitrate onto bentonite. The kinetics of incorporation of zinc in a bentonite from Mozambican was studied by means of the chemical adsorption technique. The concentration of zinc nitrate solution ($Zn(NO_3)_2$) was optimized by the quantification of the metal adsorbed by the clay using atomic absorption spectrometry. Thus, it was possible to optimize the kinetic parameters such as pH of 6.3 and temperature of change of 50 ° C, involved in zinc adsorption by bentonite. The antimicrobial characteristics of the bentonite enriched with zinc were verified through minimum inhibitory concentration tests, resulting in a CIM of 1.5 to 1.7 g / l *E. coli* and *S. aureus* respectively, and agar diffusion the addition of zinc gave the bentonite characteristics for its use as an antimicrobial agent..

Keywords: Adsorption, antimicrobial, bentonite, kinetic.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Tetraedros de silício/oxigênio formando as folhas tetraédricas e os octaedros de alumínio/oxigênio formando as folhas octaédricas (NEUMANN et. al., 2000). | 25 |
| Figura 2: idealização das folhas tetraédricas e octaédrica formando uma camada de uma argila do tipo 2:1. A sobreposição de camadas com cátions interlamelares (NEUMANN et. al. 2000). | 26 |
| Figura 3: Estrutura cristalina da montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1989). | 27 |
| Figura 4: Adsorção no estado de Breaking Point. Fonte: (Novaes, 2011apud MADEIRA, 2011). | 32 |
| Figura 5: Resumo dos principais modos de ação dos agentes antimicrobianos (TORTORA, G.J; FUNKE, B. R.; CASE, C.L. 2005 apud MENDES, 2011). | 40 |
| Figura 6: Resultado da CTC por adsorção de azul de metileno | 44 |
| Figura 7: Esquema representativo da das áreas biocidas: (a) Área biocida e (b) Área da amostra. | 46 |
| Figura 8: Fluxograma para os testes preliminares, teste realizado em triplicata. | 50 |
| Figura 9: Fluxograma básico para os testes realizados para os estudos de adsorção de zinco em bentonita. | 52 |
| Figura 10: Gráfico de concentração de zinco x tempo de agitação. | 58 |
| Figura11: Média entre os halos formados para diferentes concentrações de bentonita. | 59 |
| Figura 12: Halo de inibição de crescimento para <i>S. aureus</i> para amostra de 10g. | 59 |
| Figura 13 Halo de inibição de crescimento para <i>S. aureus</i> para amostra de 50g. | 60 |
| Figura 14: Halos de inibição do crescimento para <i>S. aureus</i> para as amostras de 100g e 200g. | 60 |
| Figura 15: Halo de inibição de crescimento para <i>E. coli</i> para amostra de 10g. | 61 |
| Figura 16: Halo de inibição de crescimento para <i>E. coli</i> para amostra de 50g. | 61 |
| Figura 17: Halos de inibição de crescimento para <i>E. coli</i> , para as amostras de 100g e 200g. | 62 |
| Figura 18: Gráfico representativo da absorvância para as | 62 |

amostras de bentonitas tratadas com zinco.

Figura 19: Análise química da bentonita Coral e outras comerciais (Fonte: Aranha e Oliveira, 2003 apud SILVA, 2010)

63

Figura 20: Sobreposição dos difratogramas para as amostras de bentonita.

64

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1: Testes Físico-Químicos da Bentonita Coral fornecidos pela MIMOC (SILVA, 2010). | 29 |
| Tabela 2: Resultado da CTC por espectrometria de absorção atômica (SILVA, 2010) | 38 |
| Tabela 3: Resumo do preparo das amostras do teste. | 51 |
| Tabela 4: Resultado análise de absorção atômica | 55 |
| Tabela 5: Resultado da avaliação da variação do pH. | 56 |
| Tabela 6: Resultados da análise de absorção atômica. | 57 |
| Tabela 7: Dados encontrados no modelo de Langmuir. | 58 |
| Tabela 8: Médias e desvios padrões para teste de CIM para E. coli e S. aureus. | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH: potencial hidrogeniônico
q: concentração de soluto na fase sólida (mg/g)
qe: concentração do soluto na fase sólida no equilíbrio (mg/g)
K: constante (Isoterma linear L/g; Isoterma de Langmuir L/mg)
t: tempo
CTC: Capacidade de troca catiônica (meq/100 g de argila)
CIM: concentração mínima inibitória
 μm : micrometro
 Mg^{2+} : íon magnésio
 Al^{3+} : íon alumínio
 Na^+ : íon sódio
 Ca^{2+} : íon cálcio.
 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: fórmula molecular da montmorilonita
FeO: óxido de ferro II
CaO: óxido de cálcio
 Na_2O : óxido de sódio
 K_2O : óxido de potássio
meq: unidade de troca catiônica, miliequivalente
l: litro
g: grama
mg: miligrama
DRX: Difração de raio X
FRX: Fluorescência de raio X
Z: número atômico
FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.
CLSI: Clinical and Laboratory Standards Institute .
E. coli: *Escherichia coli*
S. aureus: *Staphylococcus aureus*
Rpm: rotação por minuto
M: unidade de concentração molar
HCl: ácido clorídrico
NaOH: hidróxido de sódio
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: nitrato de zinco
UV-VIS: Espectrometria no ultra violeta/ visível
Nm: nanômetros
UFC: unidade formadora de colônia

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1 OBJETIVOS | 24 |
| 1.1.1 Objetivo Geral | 24 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos | 24 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 ARGILAS E BENTONITAS | 25 |
| 2.1.1 Bentonita Coral | 29 |
| 2.2 ADSORÇÃO/DESORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ARGILAS | 30 |
| 2.3 ARGILAS E MATERIAIS ANTIMICROBIANOS | 34 |
| 2.4 ZINCO | 41 |
| 2.4.1 Aplicação de zinco em material antimicrobiano | 42 |
| 2.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL | 43 |
| 2.5.1 Difração de Raios-X (DRX) | 43 |
| 2.5.2 Fluorescência de Raios-X | 43 |
| 2.5. Capacidade de Troca Catiônica | 44 |
| 2.6. ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS | 44 |
| 2.6.1 Disco Difusão em ágar | 45 |
| 2.6.2 Concentração Mínima Inibitória | 46 |
| 2.7 ORGANISMOS TESTES | 47 |
| 2.7.1 Bactérias gram-positivas e gram-negativas | 47 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 49 |
| 3.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS | 49 |
| 3.2 ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA ESTUDO CINÉTICO | 51 |
| 3.3 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS | 53 |
| 3.3.1 Concentração Inibitória Mínima | 53 |
| 3.3.2 Difusão em Ágar | 54 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 55 |
| 4.1 TESTES CINÉTICOS | 55 |
| 4.2 TESTES ANTIMICROBIANOS | 59 |
| 4.2.1 Teste de Difusão em Ágar | 59 |
| 4.2.2 Concentração Inibitória Mínima (CIM) | 62 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA | 63 |
| 5 CONCLUSÕES | 65 |
| REFERÊNCIAS | 67 |
| ANEXO A | 75 |

1 INTRODUÇÃO

A bentonita tem sido utilizada para muitas finalidades como aplicações em diversas áreas do conhecimento, os motivos para tal intensidade no uso são evidenciados pela estrutura físico/química e pela facilidade de obtenção. O seu emprego está principalmente concentrado na indústria petrolífera, como matéria-prima na fabricação de fluidos para perfuração de poços. Porém, as bentonitas também são aplicadas em outros setores industriais, estando presentes na indústria química, cerâmica, na construção civil, e até mesmo farmacêutica, entre outras.

No presente trabalho, um método de troca iônica por meio de solução de nitrato de zinco com adição de bentonita é proposto, com base nas propriedades específicas da bentonita Coral, fornecida pela Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC), oriunda da região Namaacha, Província de Maputo, Moçambique, e estudadas por Silva (2010) em sua dissertação de mestrado. Neste trabalho a argila estudada foi submetida a uma série de tratamentos simples de natureza mecânica e ensaios tecnológicos, de modo a melhorar sua capacidade de troca iônica e otimizar o desenvolvimento de material antimicrobiano.

Com o objetivo de conhecer melhor o processo de adsorção de zinco por parte da bentonita, neste trabalho foram estudados e otimizados os parâmetros cinéticos que envolvem a troca iônica.

Uma das formas de atribuir propriedades antimicrobianas a um material, como as argilas, é tratá-lo com íons metálicos de natureza biocida, os cátions de prata, cobre e zinco. Em permuta ao uso da prata que vem sendo gradativamente substituída, por fatores associados à toxicidade deste metal, o zinco apresenta boas características, além de exercer atividade antimicrobiana, o mesmo apresenta pouca toxicidade, quando utilizado em baixas concentrações, por se tratar de um micronutriente essencial para o desenvolvimento de plantas e por fazer parte dos elementos indispensáveis ao metabolismo humano.

A atividade antimicrobiana das argilas dopadas com zinco foi avaliada segundo a atuação sobre as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, aplicando o método de difusão em Agar, tendo como resposta a formação de halos de inibição. Também foi empregado o método de concentração mínima inibitória (CIM) para determinação da menor concentração de argila capaz de provocar a inibição do crescimento de tais organismos.

Segundo Rosário (2010) Os estudos envolvendo a obtenção de bentonitas antimicrobianas a partir da adsorção de íons metálicos são bastante recentes e ainda pouco explorados cientificamente. Pode-se afirmar que estudos nesta área aplicando zinco como metal de troca são ainda mais raros, esta pesquisa pode comprovar que a troca iônica entre zinco e os íons de sódio e cálcio presentes na bentonita confere-lhe características antibacterianas, permitindo assim sua aplicação no desenvolvimento de materiais antimicrobianos.

A velocidade de adsorção (cinética) é um importante parâmetro industrial e ainda não estão ajustados estes valores. A otimização desses parâmetros pode viabilizar, ou não, o processo industrial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo geral, determinar os parâmetros cinéticos da incorporação de zinco em bentonita para o desenvolvimento de material antimicrobiano.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Otimizar os parâmetros de processo (pH, temperatura e tempo de troca iônica) para a síntese de material antimicrobiano.
- Estabelecer os parâmetros cinéticos de adsorção de zinco em bentonita.
- Determinar a concentração inibitória mínima para os microrganismos testados.
- Comprovar atividade antimicrobiana da bentonita dopada com zinco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILAS E BENTONITAS

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulometria fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade (SOUZA SANTOS, 1989). Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas (Figura 1) (NEUMANN et al., 2000).

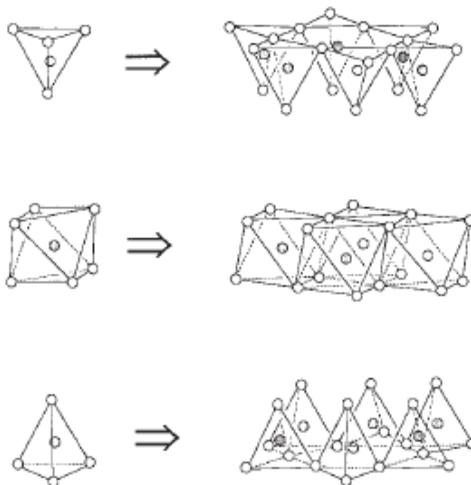


Figura 1: Tetraedros de silício/oxigênio formando as folhas tetraédricas e os octaedros de alumínio/oxigênio formando as folhas octaédricas

Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos minerais argilosos. Estes minerais que são criados, destruídos e criados de novo ao longo do ciclo de vida das rochas, têm grão fino, regra geral com diâmetro esférico $\leq 2\mu\text{m}$, mas apresentam estrutura cristalina perfeita ou quase perfeita. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material (SOUZA SANTOS 1989).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for divalente (como, p.ex., Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como tipo trioctaédrica. Para íons trivalentes (Al^{3+}), onde só 2/3 dos sítios estão ocupados, tem-se argilas do tipo dioctaédrico (NEUMANN et. al. 2000).

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que em um argilomineral do tipo 2:1 existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. Na figura 2 está ilustrado o modelo estrutural para as argilas 2:1 (SILVA, 2010).

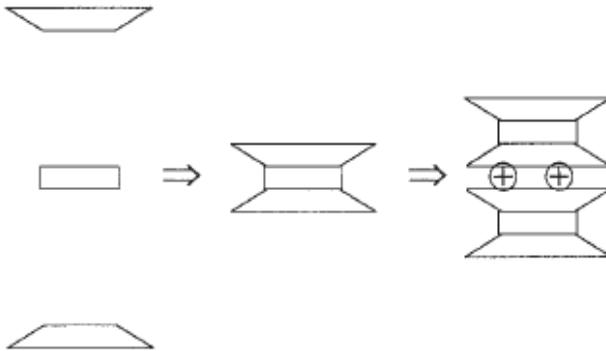


Figura 2: idealização das folhas tetraédricas e octaédrica formando uma camada de uma argila do tipo 2:1. A sobreposição de camadas com cátions interlamelares (NEUMANN et. al., 2000).

Bentonitas são argilas do grupo das montmorilonitas, que possuem como cátions de compensação Na^+ e Ca^{2+} . A montmorilonita é uma argila que possui estrutura tipo 2:1, uma folha de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas são minerais que apresentam características físico-químicas peculiares. São formadas por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar conglomerados. Essas plaquetas são constituídas por aluminossilicatos

organizados, compostos pelos elementos silício, alumínio e oxigênio, além de outros em menores proporções, como magnésio e ferro. Quando em suspensão, em água, permite a separação de suas camadas lamelares e a intercalação de íons e moléculas. O entendimento das propriedades dos sistemas organizados, tais como: a formação de sistemas micelares, a presença de polieletrólitos interagindo com as argilas, e a formação de sistemas vesiculares, leva ao interesse pelo estudo de sistemas estruturados constituídos pelas argilas (PASTRE et. al, 2003 apud CAVALCANTI, 2008).

Segundo Gomes (1988) bentonita é o nome genérico dado às argilas formadas por partículas muito finas, constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que pertence ao grupo das esmectitas. O nome bentonita foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde esta argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial de argila. Para Coelho; Santos & Santos (2006) os depósitos de bentonitas são raros, devido às condições peculiares de formação geológica (ausência de matéria orgânica e de rochas contendo ferro e outros metais com cátions cromóforos durante a decomposição de cinzas vulcânicas ricas em sílica). São constituídas essencialmente por montmorilonita sódica sem ferro estrutural e sílica coloidal.

A montmorilonita (Figura 3) é um mineral hidratado, com fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO, CaO, Na₂O e K₂O (ROSÁRIO, 2010).

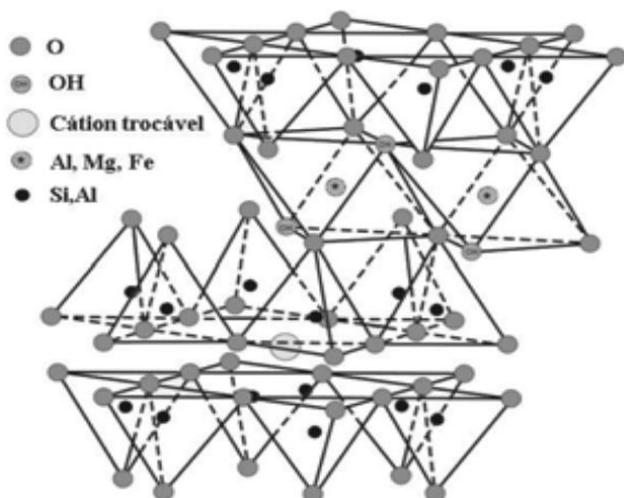


Figura 3: Estrutura cristalina da montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1989).

Rosário (2010) afirma ainda que no vão existente entre as lamelas da estrutura encontram-se presentes moléculas de água e os cátions trocáveis de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Estes cátions apresentam-se ligeiramente adsorvidos à superfície negativa do argilomineral e podem ser predominantes para um destes íons ou ocorrer para todos equivalentemente.

As argilas que possuem o Na^+ como cátion interlamelar predominante apresentam uma maior capacidade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque os íons Na^+ permitem que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando o espaçamento basal e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras (LIU, 2009). Essa característica proporciona às bentonitas sódicas um maior interesse no âmbito comercial destacando-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, para produção de água, como constituinte dos fluidos de perfuração. Já no caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (ROSÁRIO, 2010).

Segundo Keller (1949) apud Souza Santos (1989), são os seguintes os usos ou produtos industriais em que entram argilas, quer como matéria-prima fundamental, quer específica, ou então como componente acessório ou alternativo, isto é, para cujo emprego não é necessário que seja especificamente uma argila, podendo outro material inorgânico ser usado para essa finalidade: agentes adsorventes; aceleradores; compostos químicos de alumínio; cerâmica artística; eliminação de resíduos radioativos; materiais porosos expandidos; agentes ligantes; tijolos; fluidos ou lamas de perfuração rotativa de poços; tintas; cargas e coberturas de papel; entre muitos outros usos.

Souza Santos (1989) afirmou que as argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, em agricultura, em mecânica dos solos e em grande número de indústrias. O Brasil possui atualmente várias indústrias que utilizam argilas em seus processos: a de cerâmica, na fabricação de tijolos, telhas, pisos, material sanitário, louças domésticas, azulejos, porcelanas, etc. Grande número dessas argilas industriais provém de jazimentos brasileiros, havendo, entretanto, importação de argilas especiais, tais como: caulins de textura muito fina para papel, borrachas; argilas (montmorilonitas ou esmectitas) decorantes ativadas por ácidos; bentonitas sódicas e cálcicas para uso em fundição e em perfuração de poços e para fins específicos.

Segundo Rosário (2010) argilas bentoníticas compostas essencialmente por montmorilonita propriamente dita têm amplo uso industrial na preparação de fluidos de perfuração, como ligantes das areias de fundição, na preparação de argilas descorantes de óleos, na manufatura de catalisadores na indústria de petróleo, na aglomeração de minérios de ferro e manganês, e de outros produtos e em outros usos.

Para Mellah e Chegrouche (1995) a bentonita natural tem sido um adsorvente eficaz para remoção de matéria orgânica de ácido fosfórico industrial. Rossetto e colaboradores (2009) afirmam que por serem consideradas um material barato, as argilas vêm sendo muito estudadas como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes.

2.1.1 Bentonita Coral

Silva (2010) afirmou que a bentonita Coral natural da Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC) é derivada da alteração de finos fragmentos vulcânicos, rochas riolíticas, tufos e vidros vulcânicos de segunda fase eruptiva. Laudo técnico contendo o resultado de testes físico-químicos realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Eduardo Mondlane – Maputo –

Tabela 1: Testes Físico-Químicos da Bentonita Coral fornecidos pela MIMOC (ABREU, 2010).

| Teste Físico-Químico (Bentonita In Natura) | Resultado |
|--|----------------------|
| Cor | Branca |
| pH | 7,5 – 9,5 |
| Porcentagem de Umidade | 6,5 – 9,6% |
| Peneiramento a 150µm | 98% |
| Peneiramento a 75µm | 97,5% |
| Resistência a seco | 280 a 300 kPa |
| Ensaio Tecnológico (Bentonita Ativada com Na⁺) | Resultado |
| Capacidade de Troca Catiônica | 80meq/100g de argila |
| Índice de inchamento | 25ml/2g |

Moçambique, sob a supervisão do Prof. Dr. Antonio Cumbane, foi extraído de Silva (2010) e pode ser visualizados na Tabela 1.

2.2 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ARGILAS

Cavalcanti (2008) citando Abreu (2004) diz que o fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grande quantidade de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como operação unitária importante dentro da Engenharia Química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação de substâncias, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Adsorção é um processo no qual uma espécie em uma mistura fluida (líquida ou gasosa) adere à superfície de um sólido com o qual o fluido está em contato. O sólido é o adsorvente, e a espécie que adere à superfície é o adsorbato (FELDER et. al., 2011). As moléculas e átomos podem se ligar através de duas maneiras a superfície sólida: adsorção física e adsorção química (ATKINS, 2002). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente, por esta razão somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios, segundo Foust et. al.(1982), que afirma ainda ser a adsorção, a forma mais comum do estabelecimento de equilíbrio entre gás e sólido.

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST et. al., 1982).

Uma segunda vertente da adsorção é a quimissorção ou adsorção química que segundo Milioli (2011) neste tipo de adsorção a ligação química está presente entre o adsorbato e a superfície do sólido (adsorvente) e envolve o compartilhamento de elétrons. Pela existência destas ligações a dessorção nestes casos ocorre a uma temperatura maior que a adsorção física, pois implica na ruptura destas ligações, que são

mais energéticas. Além do mais a adsorção química acontece em apenas uma camada de cobertura no sólido e depende de uma afinidade entre elementos para formar a ligação. A adsorção física também chamada de fisissorção é caracterizada pelo estado de interação entre adsorbato e a matriz adsorvente através de forças de Van der Waals. (BOTTANI & TASCÓN, 2008).

O conhecimento e o estudo da rapidez das reações, além de ser muito importante em termos industriais, também está relacionado ao nosso dia-a-dia (USBERCO & SALVADOR, 2007), a cinética estuda o comportamento de uma reação, o tempo em que ela ocorre e as condições ideais, assim como o melhor pH, melhor temperatura entre outros fatores que influenciam para uma determinada reação acontecer (MILIOLI, 2011).

Para Benvenuti et al (2004) e Pavan et. al (2004) a cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção, uma vez que a mesma determina a viabilidade de utilização do material como adsorvente.

A partir da adsorção fluido-sólido, em um processo adsorptivo, decorre um tempo até que se estabeleça um equilíbrio dinâmico entre as etapas de adsorção e dessorção. A cinética de adsorção aborda a interação do fluido, denominado adsorbato, com os sítios ativos do sólido (CAVALCANTI, 2008).

A cinética de adsorção avalia tempo, a temperatura ideal, concentração de adsorvente entre outros fatores, para que a adsorção de um elemento ou vários elementos seja realizada por determinado composto, e.g. a adsorção de metais pesados por argilas bentonitas.

Cavalcanti (2008) afirma que Lin et al. (2005), Irene et al. (1998) e Sammer et al. (2003), se detiveram a investigar alguns fatores que podem interferir no processo adsorptivo, como pH e temperatura, ambos com interferência no estado de equilíbrio.

Muitos são os adsorventes sólidos que se usam, falando de forma definida, o conceito de adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na superfície pela ação das forças físicas. Os adsorventes comuns incluem sílica-gel, carvão ativado, alunina, zeólitos sintéticos e diversas argilas (FOUST et. al.,1982).

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir restando o adsorbato mais fortemente por quimissorção ou até mesmo por troca iônica, principalmente dos íons H^+ (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998 apud MILIOLI, 2011).

Madeira (2011) diz existirem dois tipos de capacidade de adsorção. Um refere-se à capacidade em relação à saturação. O outro à capacidade de trabalho. Uma camada de adsorvente adsorve uma determinada substância durante certo período de tempo sem grande variação na concentração de saída (eficiência relativamente constante). O ponto em que a concentração começa a aumentar rapidamente é chamado de “breaking point” – Figura 4. Quando esse ponto é atingido, o adsorvente deve ser regenerado ou trocado. A capacidade de trabalho refere-se à capacidade de adsorção até atingir o “breaking point”. A capacidade de adsorção de saturação é referida ao ponto em que a eficiência passa a ser nula (PERRY E CHILTON, 1973).

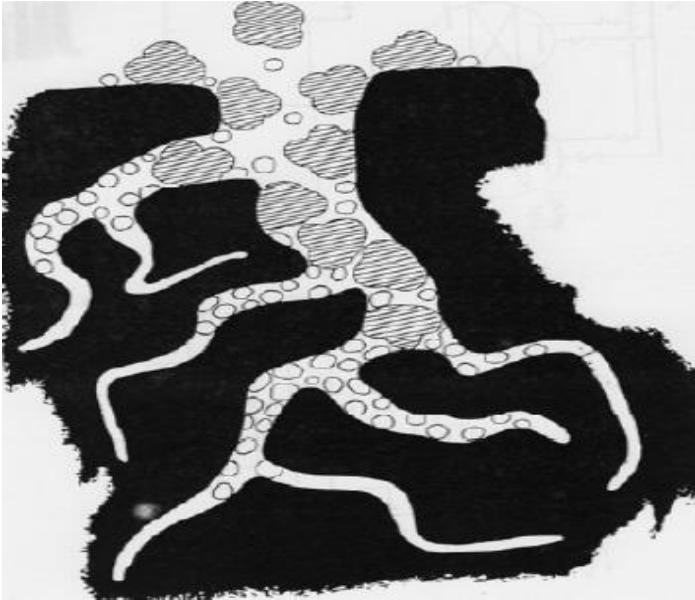


Figura 4: Adsorção no estado de Breaking Point. Fonte: (NOVAES, 2011 apud MADEIRA, 2011).

Numa vertente contrária a adsorção tem-se a dessorção que segundo Mattias & Giroto et al.(2003) pode ser definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução. Para Nascimento et al.(2002) embora numerosos estudos tenham examinado a adsorção de Zn, poucos se têm dedicado ao processo reverso: dessorção do elemento.

Madeira (2011) diz que seja qual for o tipo de adsorção, as curvas de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração de soluto na fase fluída, dependem da temperatura. Uma curva a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção.

A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio, frequentemente pode ser representada por isotermas de adsorção (Mc- Bride, 1994 apud Souza et al 2007); essas isotermas são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem, no entanto, fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas. As equações têm a vantagem de fornecer parâmetros que possam ser relacionados com propriedades dos solos (NASCIMENTO & FONTES, 2004 apud SOUZA et. al, 2007).

Para Yamamura (2005) as isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação em planta. Os dados de uma adsorção podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica, as equações comuns para as isotermas de adsorção incluem, Langmuir e Freundlich (FOUST et.al., 1982).

Em sua dissertação Cavalcanti (2008) afirma que pesquisas envolvendo processos adsorptivo entre argilas e compostos orgânicos desenvolvidas por Menabue et al. (2005), Kessaia et al. (2004), Shen (2003) e Burns et al. (2002), encontram sãs interpretações de dados experimentais sustentadas segundo o modelo de Langmuir, o qual pressupõe a existência de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sitio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Entretanto, há trabalhos que apontam para outros modelos adsorptivos representativos, como o Modelo de Freundlich que considera uma não uniformidade de superfície em termos de sítios de adsorção.

O modelo de Freundlich é muito utilizado para representar o fenômeno de adsorção sobre superfícies heterogêneas. Por ser um modelo empírico, sua equação apresenta uma limitação quanto a sua aplicação e por representar o fenômeno de adsorção sob uma faixa limitada de concentração.

Segundo Mellah & Chegrouche (1995) as isotermas de equilíbrio de adsorção são de fundamental importância na determinação da adsorção de zinco em bentonita natural e para diagnosticar a natureza da adsorção.

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida em 1916 por Irving Langmuir para descrever a dependência do recobrimento da superfície por um gás adsorvido na pressão do gás acima da superfície a uma dada

temperatura. A isoterma de Langmuir tem sido utilizada, com sucesso, para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio, de vários sistemas e para determinar a área de superfície total, SA, de um sólido. É particularmente interessante para sólidos com grande área superficial, os quais em geral são usados como catalisadores. A isoterma de Langmuir está restrita a apenas uma monocamada de espessura.

Segundo Nascimento & Fontes (2004), as isotermas de Langmuir e Freundlich têm-se mostrado adequadas para o estudo de adsorção de zinco em solos do Brasil, mas, a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção de zinco encontrados por Arias et. al. (2005).

Souza et. al. (2008) em seus resultados mostraram que a equação de Langmuir foi adequada para descrever a adsorção de zinco em diferentes valores de pH e tamanhos de partículas de argila bentonita. Assumiu ainda que a adsorção é dependente do pH e do tamanho da partícula, diminuindo a medida que ambos aumentam.

2.3 ARGILAS E MATERIAIS ANTIMICROBIANOS

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial, sendo utilizadas como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc. (MENEZES et. al., 2008 apud SILVA, 2010).

Argilas vêm sendo muito utilizadas também como veículos adsorventes no estudo e desenvolvimento de materiais antimicrobianos a base de cobre, zinco e prata, este último com maior aplicação e maior atividade antimicrobiana, porém atualmente sua aplicação vem sofrendo queda frente a estudos que apontam sua toxicidade, mesmo em pequenas concentrações, e por este motivo mais estudos viabilizando o uso de zinco e cobre estão surgindo como alternativas viáveis.

Segundo Tortora et. al. (2005) o controle científico do crescimento microbiano surgiu somente há cerca de cem anos. Práticas de controle microbiano para procedimentos médicos tais como a lavagem das mãos com cloreto de cal e técnicas de cirurgia assépticas para impedir a contaminação de feridas cirúrgicas, passaram a ser

utilizadas apenas na metade do século XIX. Até este momento, as infecções hospitalares eram a causa mortis de ao menos 10% dos casos cirúrgicos, e as mortes de parturientes eram elevadas, próximos de 25%. No último século, uma série de métodos físicos e agentes químicos continuou a ser desenvolvida para controlar o crescimento microbiano.

De modo geral, os materiais antimicrobianos são compostos que possuem a habilidade de inibir o crescimento ou matar determinados microrganismos. Esta propriedade é muito importante em materiais destinados aos mais diferentes usos, em especial àqueles que necessitam da isenção ou redução de agentes microbiológicos nocivos e das doenças por eles causadas. Estes materiais têm ampla aplicação nas indústrias de alimentos, em ambientes hospitalares e laboratoriais, produtos farmacêuticos e veterinários, entre outros. (ROSÁRIO, 2010).

Durante toda história da raça humana, muitas foram às epidemias provocadas por microrganismos, que acabaram por direcionar muitas pesquisas na busca de métodos eficazes no combate de microrganismos nocivos à saúde. (MILIOLI, 2011).

Inicialmente os materiais antimicrobianos foram aplicados na preservação de água com a utilização de jarros de prata e cobre, e com o uso de mel, vinagre, vinho e cloreto de mercúrio na limpeza de ferimentos (DENYER, 2002 apud MILIOLI, 2011).

A partir de 1928, a humanidade sofreu um avanço positivo nesta busca, registrou-se o surgimento de uma das mais importantes descobertas da época; a PENICILINA. A descoberta, a partir de então, é considerada como a precursora do advento da era moderna dos antibióticos. Com o desenvolvimento de técnicas foi possível se obter quantidades, com elevado grau de pureza, suficientes para a aplicação em seres humanos. Então, desde 1939, a penicilina vem sendo aplicada em procedimentos para o combate de infecções geradas por microrganismos (DENYER, 2002 apud FIORI, 2008).

Rosário (2010) diz que a necessidade apresentada pelas indústrias no desenvolvimento de produtos com ação biocida, inibindo ou conduzindo à morte de colônias de determinados microrganismos, tem sido crescente. Muitos procedimentos têm sido sugeridos e adotados no processo de fabricação de diferentes produtos, visando sempre o controle e prevenção de possíveis doenças geradas pelos agentes patológicos, em vez do combate apenas às possíveis infecções ocorridas já após o contato com os micro-organismos.

As inúmeras atividades de pesquisa proporcionaram o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais, denominados materiais antimicrobianos. Tais propriedades podem ser agregadas

durante o seu desenvolvimento, envolvendo técnicas específicas e formulações adequadas que apresentam ação biocida e que, ao mesmo tempo, não comprometem as propriedades dos materiais, assim como as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas e outras (FIORI, 2008).

A utilização de agentes antimicrobianos como aditivos na produção de materiais biocidas requer avaliações rigorosas a respeito do efeito biocida no material e da influência dos procedimentos adotados para aditivação do material. Muitos destes agentes são tóxicos em elevadas concentrações e sofrem degradações a partir de determinadas temperaturas e tipos de atmosferas. Desta forma, faz-se necessária a otimização do aditivo, de modo a se obter um material biocida adequado às suas aplicações e controle rigoroso das variáveis dos processos adotados nos procedimentos de fabricação (FIORI, 2008).

FIORI (2008) acrescenta ainda que uma vez dominado o processo de aditivação biocida, o número de diferentes tipos de materiais com diferentes aplicações práticas é elevadíssimo. Estes materiais, especificamente desenvolvidos, apresentam variadas aplicações, envolvendo os mais diversos segmentos de consumo. A saber, estes materiais poderão ser aplicados no desenvolvimento de materiais cerâmicos biocidas, materiais poliméricos biocidas, resinas dentárias biocidas, rejuntas biocidas, compósitos especiais biocidas, tintas biocidas e muitos outros. A utilização de produtos desenvolvidos a base de materiais biocidas em hospitais, unidades de ensino, sanitários, em embalagens alimentícias, laboratórios químicos e bioquímicos e outros, apresenta-se como forma preventiva e de combate a doenças.

VASCONCELOS et. al. (2008), afirmam que um dos materiais utilizados para adequação do meio bucal no serviço público é o cimento produzido a partir de óxido de zinco e eugenol, entretanto, o eugenol é uma substância citotóxica que pode desencadear alguns efeitos adversos, mas o óxido de zinco, bem como o hidróxido de cálcio apresentam atividades antissépticas e antimicrobianas respectivamente.

Vários compostos apresentam um já conhecido efeito microbicida, especialmente os de natureza orgânica. Contudo, o uso deste tipo de composto apresenta diversas desvantagens, como baixos pontos de fusão e de ebulição, tendência de se volatilizar ou se decompor, além de serem muitas vezes tóxicos (LI et. al., 2002).

Rosário (2010) afirmou que os materiais inorgânicos de ação antimicrobiana, por sua vez, normalmente ocorrem sob a forma de compósitos, com a incorporação de íons metálicos ou compostos

orgânicos dentro ou fora de suas estruturas, atuando como carregador ou suporte que libera estas substâncias de forma apropriada e controlada.

Contudo, Fiori (2008), diz que a eficiência bactericida de um agente antimicrobiano é dependente dos tipos de mecanismos envolvidos na sua ação biocida, ou seja, está relacionada com a dificuldade de penetração pela estrutura das paredes celulares dos microrganismos devido a sua composição química.

A preferência quanto ao uso das bentonitas para a síntese de argilas antimicrobianas se dá pelas características estruturais e constitucionais do argilomineral montmorilonítico, onde as pequenas dimensões de seus cristais e a sua elevada capacidade de troca catiônica fazem com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que as trocas sejam completas. Além disso, a sua elevada área superficial e aparente carga superficial negativa favorecem a adsorção dos cátions metálicos (ABOLLINO et. al., 2003 apud ROSÁRIO, 2010).

Bentonitas antimicrobianas são argilas que contêm substâncias de atividade microbicida (na maioria das vezes, íons metálicos) intercalados entre as suas camadas estruturais ou adsorvidas em sua superfície. (ROSÁRIO, 2010).

A área reativa e a porosidade do material são outros fatores que influenciam na eficiência da reação de troca iônica. Em partículas com grande diâmetro, a área reativa é apenas a superfície da partícula, sendo o seu interior inerte. Segundo Perry e Chilton (1986, apud MENDES, 2011), a fixação e retenção dos solutos por uma partícula de sorvente ocorrem nos seus poros ou na superfície deles. A superfície externa das partículas, isoladamente, não tem capacidade de satisfazer às necessidades do processo de sorção. Quer seja analisada como uma fase ou uma suspensão de material pulverulento fino. Dessa forma, a troca iônica é facilitada com a maior porosidade do trocador iônico (MENDES, 2011).

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas de substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura da lamela, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Estas substituições geram excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades interessantes das argilas. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de

troca catiônica (CTC). A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica (NEUMANN et. al., 2000).

A troca iônica é outra operação de equilíbrio sólido – líquido, mas assemelha-se a uma adsorção química. A resina sólida de troca iônica é fabricada de modo a incluir um íon que será substituído por outro íon determinado numa fase fluida (FOUST et. al., 1982).

Silva (2010) dissertou que a capacidade de troca catiônica das argilas bentoníticas naturais é bastante variável, podendo ocorrer entre 40 e 150meq/100g de argila, porém costuma ser maior que 80meq/100g quando a argila é composta exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos. A presença dos cátions de sódio no meio interplanar também costuma favorecer o processo de troca catiônica, pois se trata de um íon com menor número de oxidação e, com isso, menor força de ligação e maior poder de hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

A forma sódica da esmectita permite com mais facilidade a troca dos cátions inorgânicos e das moléculas de água por compostos orgânicos, devido ao seu alto poder de inchamento e valor de CTC. Quando uma esmectita não se encontra naturalmente na forma sódica, pode-se realizar o processo de ativação sódica por meio de uma reação química de dupla troca, reversível, usando-se o carbonato ou o hidróxido de sódio (SILVA, 2010).

No caso da Bentonita Coral, Silva (2010) após análise pode observar que esta argila apresenta um valor considerável de íons Na^+ , entretanto pode ser considerada uma argila policatiônica, por ter concentrações significativas de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} (Tabela 2).

Tabela 2: Resultado da CTC por espectrometria de absorção atômica (SILVA, 2010).

| Cátions | CTC (meq/100g de argila) |
|------------------|--------------------------|
| Na^+ | 31,90 |
| Mg^{2+} | 24,06 |
| Ca^{2+} | 11,00 |
| K^+ | 0,57 |
| Total | 67,53 |

Rosário (2010) citou que o equilíbrio e a cinética do processo de troca de cátions em argilominerais são normalmente controlados pela difusão, que ocorre em dois estágios: no primeiro, ocorre a “difusão no filme”, em que a espécie iônica externa transita da solução até a camada limite ao redor da partícula argilosa; no segundo estágio, acontece a

“difusão na partícula”, em que o cátion transporta-se para dentro dos poros dos tactóides, até atingir o âmago da partícula e substituir o cátion residente nos sítios (CROOKS et. al., 1993).

OGWADA e SPARKS (1986) elucidaram que processos de troca realizados com uma agitação eficiente tiveram suas taxas limitadas pela difusão intra-partícula, em oposição ao que ocorre em trocas catiônicas promovidas por suspensões em repouso, em que o controle é feito pela difusão no filme. Já para suspensões diluídas, o processo de adsorção total passa a ser mais rápido, de modo que a etapa limitante passa a ser a própria substituição de um cátion pelo outro no sítio de ligação aniônico e superficial da rede cristalina.

Para Zhu et. al (2008) a hidratação faz com que as plaquetas se separem numa estrutura porosa contendo tanto cargas positivas quanto negativas, sabe-se que a carga iônica desta estrutura porosa dá a bentonita a capacidade de absorver toxinas. Segundo Mellah, Chegrouche (1997) verifica-se que a bentonita natural pode ser utilizada de forma eficaz na remoção de íons de zinco a partir de soluções aquosas.

Milioli (2011) citando alguns autores afirma que a combinação entre matrizes sólidas e íons metálicos para a produção de materiais bactericidas e fungicidas está presente na composição dos mais diversos produtos, onde se podem citar as cerâmicas bactericidas e descontaminantes para pisos; filtros para o tratamento de água; embalagens ativas para acondicionamento e preservação de alimentos; na desinfecção de suprimentos médicos, como em cateteres urinários; e no tratamento de infecções, em bandagens para queimaduras.

Mais especificamente, as aplicações propostas para bentonitas tratadas com íons metálicos vão desde o uso doméstico, como bactericidas para a desinfecção de água, aplicações médicas e farmacêuticas, como materiais antimicrobianos para implantes ósseos e dentários, até o emprego industrial, como agentes esterilizantes e antibacterianos em papéis, plásticos, tintas, cerâmicas, e quase todos os tipos de produtos de contato diário (TOP e ÜLKU, 2004; COLEMAN et. al., 2009 apud Rosário, 2010).

Em sua dissertação Mendes (2011) afirma que o comportamento bactericida é a propriedade que um material possui de matar bactérias, ao mesmo tempo em que o comportamento fungicida é a propriedade que este material possui para destruir fungos. Sabe-se que através do efeito oligodinâmico, alguns metais promovem a morte de microrganismos e impedem a proliferação dos mesmos.

A propriedade oligodinâmica é um efeito tóxico dos íons metálicos sobre células, algas, fungos, bactérias, vírus e demais microrganismos, mesmo em concentrações relativamente baixas. Este efeito antimicrobiano é observado em íons de mercúrio, prata, cobre, ferro, zinco, ouro, alumínio, entre outros metais (MENDES, 2011).

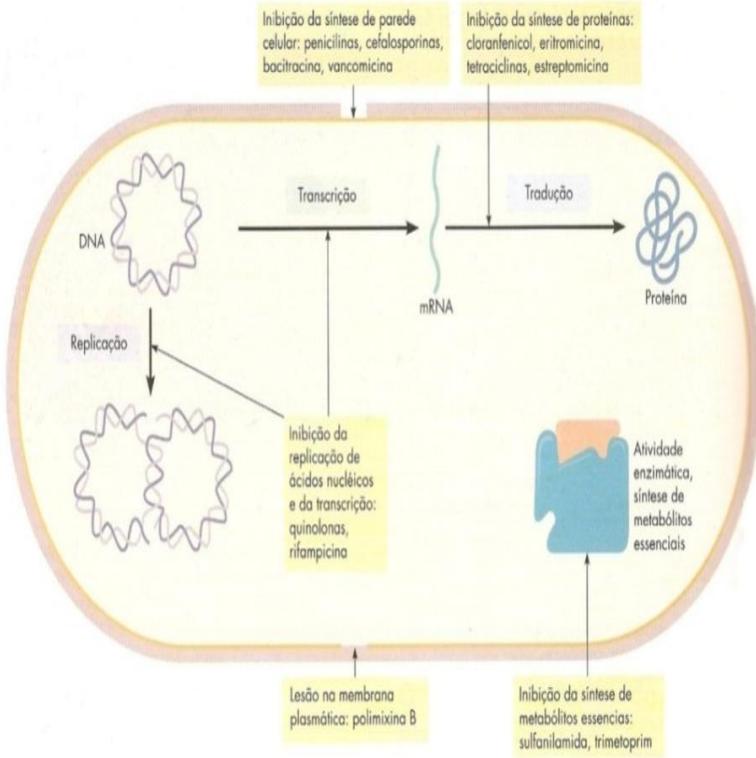


Figura 5: Resumo dos principais modos de ação dos agentes antimicrobianos (TORTORA, G.J; FUNKE, B. R.; CASE, C.L. (2005) apud MENDES, 2011).

Os agentes antimicrobianos interferem com diferentes atividades nas células dos microrganismos (as principais ações destes agentes pode ser vista resumidamente na figura 5) causando a sua morte ou somente inibindo o seu crescimento. Os principais modos de ação antimicrobiana segundo Mendes (2011) são:

- Inibição da síntese de parede celular;
- Inibição da síntese proteica;

- Dano à membrana plasmática;
- Inibição da síntese de ácidos nucleicos;
- Inibição da síntese de metabólicos essenciais

2.4 ZINCO

O zinco metálico foi obtido no século XIII a partir do mineral calamina (silicato de zinco). A palavra zinco foi usada pela primeira vez por Paracelso no século XVI, para se referir a um metal trazido das índias Orientais. Na antiguidade, ligas parecidas com o latão já eram utilizadas, porém, sua composição era desconhecida. Até o século XVIII, o zinco ainda não havia sido reconhecido como elemento químico. Em 1746, Marggraf redescobriu o zinco e identificou-o como um novo elemento químico (PETTRONI, 1999).

O zinco, um dos oito micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas, ocorre nos solos provenientes de intemperismo de rocha matriz e/ou da deposição por uma fonte antrópica qualquer; no entanto, suas concentrações podem variar consideravelmente, desde muito baixa, causando deficiência nas plantas, até muito alta, tornando-se tóxica às mesmas. Não ocorre acúmulo pela exposição contínua e, deficiências profundas desse elemento são raras no organismo humano. Por esses motivos, é considerado como sendo de baixa toxicidade (BERTHOLF, 1988; CASSARET & DOULL, 1991). A toxicidade do zinco por ingestão excessiva pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (BERTHOLF, 1988). A sua biodisponibilidade está associada à forma química sob a qual o elemento aparece no meio.

No Brasil, muitos solos são pobres em zinco e a sua deficiência acarreta sérios distúrbios fisiológicos nas plantas, os quais se refletem na redução da produtividade em culturas temporárias ou perenes. O zinco é de fundamental importância para a cultura do arroz, sendo o terceiro nutriente de maior relevância após o nitrogênio e o fósforo (BARBOSA FILHO & PEREIRA, 1987). O zinco é absorvido pela planta predominantemente como Zn^{2+} e tende a se acumular nas raízes, principalmente quando absorvido em grandes quantidades. O zinco age como ativador de várias enzimas e componente estrutural de outras, assim como de estruturas celulares.

A concentração média de zinco em água do mar é de 8 $\mu g/L$. Em águas naturais essa concentração pode variar muito, porém uma média

pode ser estimada em 64 µg/L (BERTHOLF, 1988). Concentrações excessivas do elemento nessas águas são normalmente atribuídas a descargas de efluentes industriais. No entanto a Resolução 357 de 2005 do CONAMA estabelece limites de concentração para este elemento em diferentes corpos d'água.

A maior parte do zinco encontrado em soluções de solo e águas superficiais aparece ligada a um componente de coloração amarelada com as propriedades dos ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos são os principais responsáveis pela formação dos quelatos com os íons de zinco (fulvatos de zinco) sob uma grande variação de pH, aumentando sua solubilidade e mobilidade no sistema (KIEKENS, 1995 apud PETRONI, 1999).

Para Giordano et al (1974) alguns pesquisadores consideram a absorção de zinco um processo ativo, posto que seja consideravelmente reduzida em baixa temperatura e por inibidores metabólicos em raiz de cevada, cana-de-açúcar e arroz .

2.4.1 Aplicação de zinco em material antimicrobiano

Vasconcelos e colaboradores estudaram a atividade antimicrobiana do óleo- resina de copaíba para utilizar junto ao óxido de zinco na formação de cimento odontológico, eles afirmaram ter o zinco atividade antimicrobiana, após teste de concentração inibitória mínima frente aos *Estreptococos mutans* e *Estreptococos sanguinis*, os autores com isso confirmam o observado por Bandeira (1998), o estudo visou substituir o eugenol, que segundo os autores é uma substância citotóxica.

Nanopartículas de óxido de zinco são materiais muito importantes, e são amplamente utilizados em produtos de higiene pessoal, aditivos alimentares, bem como em revestimentos e tintas (Brayner et. al, 2010; Lin and Xing, 2008). Em testes realizados por Yong-Wood & Yuon-Joo (2011), com *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus* e *Streptococcus*, o óxido de zinco se mostrou tóxico para as espécies testadas, exceto para o *Staphylococcus aureus*, os autores ainda concluíram que os efeitos dos íons metálicos dissolvidos em termos de toxicidade das nanopartículas foram avaliadas e os resultados foram insignificantes para a toxicidade dos íons, os resultados ainda demonstraram que a classificação da toxicidade do óxido foi associada com as propriedades intrínsecas do metal.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A fim de se conhecer a natureza química da amostra de bentonita in natura e confirmar a adsorção de zinco pela mesma, os principais ensaios empregados serão descritos neste capítulo.

2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Segundo Silva (2010) entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios-X é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizado na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X.

Milioli (2011) afirma ainda que ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em padrões internos, padrões externos, largura do pico, etc.

2.5.2 Fluorescência de Raios-X

É uma das mais importantes ferramentas para a análise química, pois é capaz de identificar praticamente todos os elementos químicos (de $Z=4$ – Berílio, a $Z=92$ – Urânio) podendo ser aplicada em diversos tipos de amostras, incluindo as de estado sólido e líquido, sem a necessidade de um tratamento exaustivo para a preparação das matrizes e, ainda, oferecendo a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, a técnica não informa como o elemento está combinado nem em que fase se encontra (SILVA, 2010).

Os raios-X emitidos pelos átomos possuem um brilho característico para cada elemento e a intensidade dessa fluorescência é proporcional à concentração do elemento na amostra (SCHMIDT et al., 1999).

2.5.3 Capacidade de Troca Catiônica

Silva (2010) diz que o teste da capacidade de troca catiônica realizado na amostra de bentonita Coral e o resultado foram mensurados segundo o método de adsorção com azul de metileno (Figura 6), baseado na norma ASTM C 837 – 84 (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay), em que o índice de CTC é calculado a partir do volume de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa, até a obtenção visual do ponto de saturação. O resultado da CTC para bentonita Coral foi de 65,00meq/100g de argila – valor considerado bom para uma bentonita sem ativação prévia.

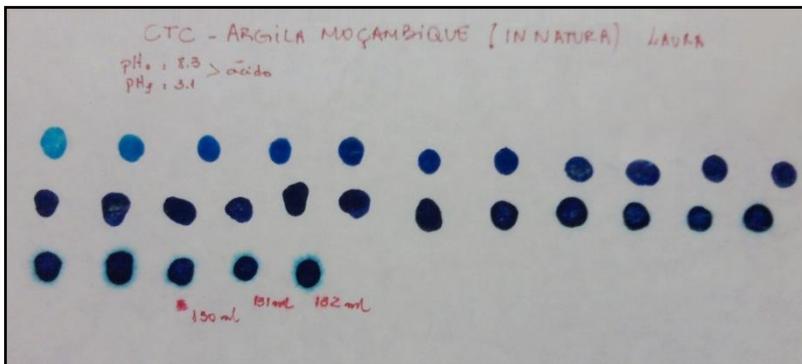


Figura 6: Resultado da CTC por adsorção de azul de metileno (SILVA, 2010).

2.6 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS

Existem várias condições em que é conveniente quantificar a população microbiana de uma determinada amostra. Na análise da eficiência de agentes antimicrobianos ou a eficácia de práticas higiênico-sanitárias é comum determinar a população sobrevivente ao tratamento. Também, em determinadas condições clínicas, como em infecções do trato urinário, quando o número de um determinado organismo é superior a 100 mil/ml considera-se que esse organismo é o agente da infecção. Também é comum empregar técnicas para quantificar a população de microrganismos da água e alimentos para avaliar a qualidade microbiológica dos mesmos (YONG-WOOK, YOUN-JOO, 2011).

Os testes de sensibilidade são indicados para qualquer organismo responsável por um processo infeccioso que exija terapia antimicrobiana, quando é impossível prever a sensibilidade desse organismo, mesmo conhecendo a sua identificação. Os testes de sensibilidade são indicados, com maior frequência, quando se acredita que o organismo causador pertence a uma espécie capaz de apresentar resistência aos agentes antimicrobianos normalmente usados (XIMENES, 20--).

Os microrganismos podem ser quantificados de forma direta, contando-se microscopicamente o número de células presentes num determinado material ou superfície, ou indiretamente, efetuando-se análises da turbidez, determinação do peso seco, concentração de substâncias químicas (proteínas, pesquisa de determinada enzima ou produto final de uma via metabólica, DNA, RNA) ou através da contagem do número de microrganismos viáveis utilizando um meio de cultura apropriado. Essa possibilidade permite que se avalie a quantidade de microrganismos na água, em alimentos como leite, carnes, vegetais, superfícies, ar ou até mesmo em culturas puras (MORAES, J. C.; FONTOURA, M.M.C.; BENVENEGÚ, S.A. 2000).

Todos esses métodos podem ser usados para contagem dos microrganismos. Alguns têm aplicações específicas, como a contagem do número de microrganismos no leite ou numa cultura pura. No entanto, em determinadas circunstâncias, como aquelas em que se avaliam as práticas higiênico-sanitárias ou processamento tecnológico ou conservação, é preciso determinar a população de células viáveis (XIMENES).

2.6.1 Disco Difusão em ágar

Ximenes (20--), afirma que o método de disco-difusão em ágar baseado no descrito por Bauer et al. (1966), é o mais usado na rotina clínica microbiológica. Este teste baseia-se na difusão através do ágar, de um antimicrobiano impregnado em um disco de papel de filtro. A difusão do antimicrobiano produz a formação de um halo de inibição do crescimento bacteriano cujo diâmetro é medido e interpretado segundo a Tabela 3 da CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute).

A Figura 7 apresenta um esquema representativo da área de ação biocida.

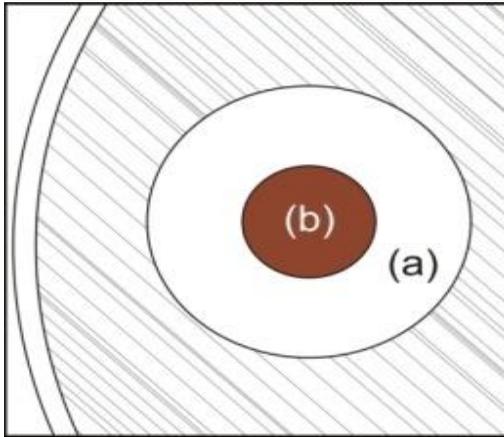


Figura 7: Esquema representativo da das áreas biocidas: (a) Área biocida e (b) Área da amostra. (MENDES, 2011).

A Anvisa afirma que dentre os muitos meios disponíveis, o subcomitê considera o ágar Müller-Hinton o melhor para testes rotineiros de sensibilidade contra bactérias não fastidiosas, pelas seguintes razões:

- Demonstra reprodutibilidade aceitável entre os diferentes lotes nos testes de sensibilidade.
- Contém baixo teor de inibidores de sulfonamida, trimetoprim e tetraciclina.
- Permite crescimento satisfatório dos patógenos não fastidiosos.
- Existe um grande acervo de dados e experiência relativos a testes de sensibilidade realizados com esse meio.

Segundo Mendes (2011) comparando-se este teste a outros testes microbiológicos, o método disco-difusão é um teste simples e menos dispendioso, mais frequentemente empregado quando as condições encontradas em laboratórios mais sofisticados não estão disponíveis.

2.6.2 Concentração Inibitória Mínima

Este ensaio antimicrobiano de diluição sucessiva é conhecido como método da determinação da concentração inibitória mínima (CIM). É utilizado para determinar a menor concentração do agente

antimicrobiano necessária para inibir ou matar um determinado microrganismo. Esta metodologia pode ser realizada tanto em meio sólido (Agar) como em meio líquido (MILIOLI, 2011).

Nesta técnica, os agentes são testados em diluições seriadas e a menor concentração que inibe o crescimento visível do microrganismo testado é relatada como sendo o (CIM) (TRABULSI; ALTERTHUN, 2008).

2.7 ORGANISMOS TESTES

2.7.1 Bactérias gram-positivas e gram-negativas

Mendes (2011) citou em sua dissertação que as bactérias são organismos relativamente simples, unicelulares, cujo material genético não está envolto por uma membrana especial. Por essa razão as bactérias são denominadas procariotos. A maioria das bactérias tem formas que podem ser descritas como bacilos, esferas ou espirais, porém, de acordo com Tortora et al. (2005), algumas bactérias possuem a forma de estrela ou quadrado. As bactérias podem ser encontradas na forma isolada ou formando pares, grupos, cadeias ou outros agrupamentos.

A forma das bactérias pode ser observada através de coloração de Gram que divide as bactérias em dois grupos: Gram-positivas e Gram-negativas, aproximadamente iguais em número e importância. A reação das bactérias à técnica de Gram expressa diferentes características, de modo especial no que diz respeito à composição química, estrutura, permeabilidade da parede celular, fisiologia, metabolismo e patogenicidade.

A *Escherichia coli* (conhecida pela abreviatura *E. coli*) é uma bactéria bacilar Gram-negativa, que, juntamente com o *Staphylococcus aureus* é a mais comum e uma das mais antigas bactérias simbiotes do homem. O seu descobridor foi o alemão-austriaco Theodor, em 1885. A *E. coli* assume a forma de um bacilo e pertence à família das *Enterobacteriaceae*. São aeróbias e anaeróbias facultativas. O seu habitat natural é o lúmen intestinal dos seres humanos e de outros animais de sangue quente. Possui múltiplos flagelos dispostos em volta da célula. A *E. coli* é um dos poucos seres vivos capazes de produzir todos os componentes de que são feitos, a partir de compostos básicos e fontes de energia suficientes.

As bactérias do gênero *Staphylococcus* apresentam coloração Gram-positiva e são consideradas agentes patogênicos para os humanos. Organizam-se em grupos que se assemelham a cachos de uvas, com formas esféricas de cocos. *Staphylococcus aureus*, também conhecido como estafilococo-dourado, é uma espécie de *estafilococo coagulase-positivos*. Porém, em grandes quantidades, pode ser uma virulenta espécie do seu gênero, devido à presença de toxinas. Cresce bem em ambientes salinos. Cerca de 15% dos indivíduos são portadores de *S.aureus*, na pele ou nasofaringe. A infecção é frequentemente causada por pequenos cortes na pele (ROMEIRO, 1995).

Os representantes deste grupo são anaeróbios facultativos, vivem muito bem com ou sem oxigênio. Porém, se o meio em que estiver não fornecer oxigênio e tiver uma temperatura por volta de 37°C, o seu desenvolvimento será potencializado. E é exatamente isso que preocupa muitos pesquisadores: esse desenvolvimento otimizado por uma temperatura equivalente à do corpo humano. Os estafilococos que são patogênicos trazem muitos prejuízos, entre eles está a coagulação sanguínea. Mas podem formar abscessos, supurações e outras infecções que podem evoluir para uma septicemia (MORAES, J. C.; FONTOURA, M.M.C.; BENVEGNÚ, S.A. 200-).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os métodos estabelecidos para o estudo da cinética de incorporação de zinco em bentonita para a formação de um material antimicrobiano a partir da adição de nitrato de zinco hexa-hidratado a bentonita Coral de Moçambique, Será apresentada também a metodologia utilizada para verificar tanto a concentração de zinco na bentonita, quanto se a mesma apresenta atividade antimicrobiana.

3.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Nesta dissertação foram utilizadas amostras da bentonita Coral in natura (não beneficiada), fornecida pela Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC), oriunda da região Namaacha – Província de Maputo – Moçambique. Este trabalho utilizou caracterização previamente realizada por Abreu, 2010. Para o melhoramento do aspecto mineralógico de uma bentonita faz-se necessário o emprego de técnicas bastante simples, factíveis em laboratório. Algumas destas técnicas foram realizadas na Bentonita Coral natural e estão descritas a seguir:

- Formação de uma dispersão aquosa de bentonita, numa proporção de 1:3, quantidade de bentonita e água respectivamente;
- Atrição da suspensão de bentonita em agitador mecânico (marca/modelo: Nova Ética/M-110) a 1500rpm por 3 horas;
- Peneiramento a úmido em malha ABNT nº 200 (75µm);
- Secagem em estufa a 60 °C;
- Desagregação em moinho excêntrico (marca/modelo: SERVITECH/CT-242).

Com a realização das etapas acima ocorre a redução do teor de sílica livre (quartzo), dos carbonatos e de outros minerais inertes indesejáveis que possam estar presentes na esmectita, evidenciando a fração de montmorilonita e uniformizando levemente as partículas da argila.

O processamento mecânico da bentonita Coral natural foi realizado no Laboratório de Materiais e Corrosão, Departamento de

Engenharia Química e de Alimentos, LABMAC – UFSC, em Florianópolis (SC).

Com o intuito de otimizar os parâmetros de temperatura e pH na adsorção de zinco pela bentonita estabeleceu-se o procedimento descrito a seguir (Figura 8).

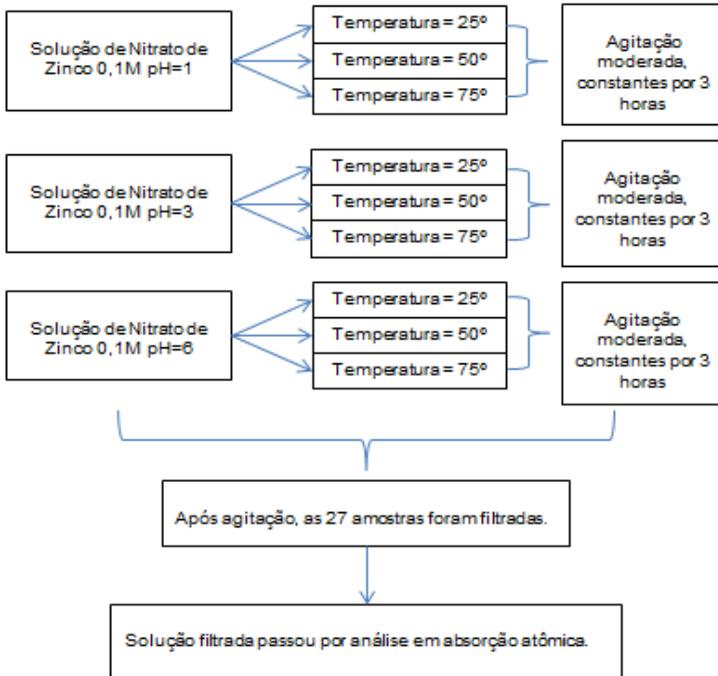


Figura 8: Fluxograma para os testes preliminares, teste realizado em triplicata.

Preparou-se um litro de solução de nitrato de zinco 0,1M, na sequência, esta solução foi dividida em quatro frascos, para modificação do pH. Preparou-se então soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos 1M, para o ajuste do pH da solução inicial.

Os pHs utilizados foram, 1, 3 e 6. Com isto obteve-se quatro soluções de nitrato de zinco, uma com o pH original da solução, aproximadamente 5,5, outra solução com pH 1, após adição de 5,2 ml de HCl 1M, uma solução de nitrato de zinco com pH 3, obtida com adição de 1,5mL de HCl 1M e por fim uma solução de nitrato de zinco de pH 6, obtida pela adição de apenas 0,1 ml de NaOH 1M. Com as soluções prontas foram preparados nove erlenmeyers contendo em cada um, 5g de bentonita Coral natural e 50 ml de solução de nitrato de

zinco. Todos os erlenmeyers foram submetidos à agitação por três horas em banho-maria (Marca/Modelo) Nova Técnica/304-TPA), em três temperaturas diferentes. O resumo esquemático representando o preparo de teste está na Tabela 3:

Tabela 3: Resumo do preparo das amostras do teste.

| Amostra | Volume de solução de Zn (NO₃)₂, 0,1M | pH | Quantidade de bentonita in natura | Temperatura do processo |
|----------------|---|-----------|--|--------------------------------|
| Amostra 1 | | | | |
| Amostra 2 | 50 ml | 1 | 5g | 25° C |
| Amostra 3 | | | | |
| Amostra 4 | | | | |
| Amostra 5 | 50 ml | 3 | 5g | 50° C |
| Amostra 6 | | | | |
| Amostra 7 | | | | |
| Amostra 8 | 50 ml | 6 | 5g | 75° C |
| Amostra 9 | | | | |

Todas as amostras foram submetidas a agitação constante por três horas.

As alíquotas coletadas foram embaladas e analisadas no Laboratório de Espectrometria Atômica (Departamento de Química – UFSC).

3.2 ANÁLISE DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA ESTUDO CINÉTICO

Foram preparadas cinco soluções de nitrato de zinco a uma concentração de 0,037 M. Quatro destas soluções foram colocadas em agitação até atingirem 50°C, assim que atingiram a temperatura pré-estabelecida, foram acrescentadas amostras de bentonita, nas quantidades de 10, 50, 100 e 200g respectivamente, ficando uma das soluções sem adição de argila, para ser trabalhada como branco. Desta solução denominada branco, foi retirada uma alíquota de 50 ml. As demais soluções permaneceram em agitação e a temperatura foi mantida constante em 50° C. Em tempos determinados, de 0; 5; 10; 20; 30; 50; 70; 180; 360; 540 minutos e 24 horas, foram retiradas alíquotas de 15 ml de cada uma das soluções, e na sequência estas amostras foram filtradas, sendo as soluções restantes enviadas para análise de absorção atômica e o sólido filtrado, seco e enviado para a realização dos testes

antimicrobianos, como pode ser exemplificado pelo fluxograma (Figura 9).

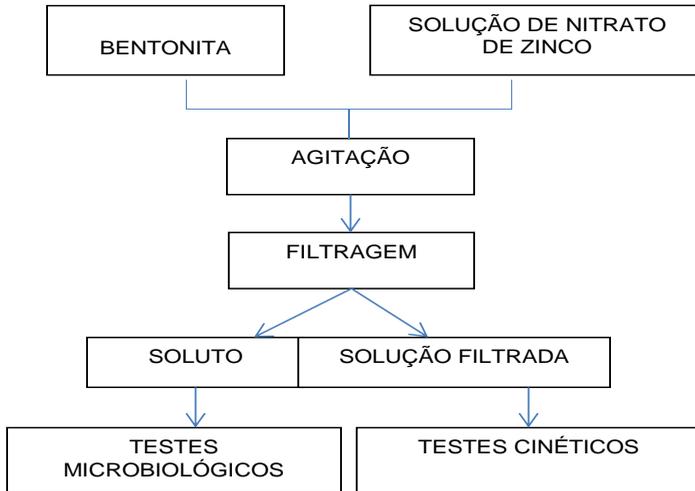


Figura 9: Fluxograma básico para os testes realizados para os estudos de adsorção de zinco em bentonita

Este ensaio foi realizado com o objetivo de estudar o comportamento cinético da absorção de zinco pela bentonita Coral de Moçambique.

Um segundo ensaio foi realizado com intuito de realizar testes com intervalos de tempo menores e assim ter um melhor entendimento do processo cinético de adsorção, neste segundo ensaio foram utilizadas duas concentrações de bentonita, 50g e 100g, a temperatura e o pH foram mantidos, em 50° C e 6,3, respectivamente e o tempo foi reduzido para 0; 0,5; 1; 3; 5; 8; 10; 30 e 50 minutos.

Os ensaios acima citados foram realizados no laboratório de Fenômenos de Superfícies e Tratamentos Térmicos, Iparque, Unesc em Criciúma/ SC.

Os dados cinéticos foram estudados utilizando a Equação de Langmuir (Equação 1), e o software Matlab.

$$\text{Equação 1: } q = \frac{(q_e^2 K_2 t)}{(1 + q_e K_2 t)}$$

Onde q , q_e^2 , k_2 e t são a concentração de soluto na fase sólida (mg/g), concentração de soluto no equilíbrio (mg/g), constante da isoterma de Langmuir (L/mg) e tempo (s) respectivamente.

3.3 ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS

Ensaio Microbiológicos foram desenvolvidos no Laboratório de desenvolvimento de biomateriais e materiais antimicrobianos, Iparque, Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), Criciúma (SC).

3.3.1 Concentração Inibitória Mínima

Na realização deste ensaio, o inóculo foi preparado utilizando células bacterianas *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Escherichia coli* (ATCC 25922), mantidas congeladas a -45°C . Estas foram aplicadas sobre placas Petri contendo meio Plate Count Agar (PCA) com uma alça níquel-cromo e encaminhadas à estufa bacteriológica por 24 horas a 37°C para o seu completo crescimento. Após este período foram então levadas à geladeira por no máximo uma semana para seu uso.

A partir da preparação do inóculo foram estabelecidas suspensões contendo 1×10^5 células/ml. Para isso foi utilizada a metodologia descrita como escala de MacFarland. Destas 1,5 ml foram inoculados em 150 ml de meio rico LB (luria-Beltrani) na sua forma líquida, resultando num meio, com populações bacterianas de 1×10^3 células/ml, que foi utilizado neste experimento.

Dando prosseguimento, foram efetuadas as pesagens de argila dopada com zinco em balança analítica com auxílio de vidros relógio, e posteriormente transferido a tubos de ensaios. A estes foram adicionados 5 ml do meio anteriormente preparado para que se atingissem as concentrações de 4,0; 2,0; 1,0 e 0,5 mg/mL. Para o controle positivo de crescimento, foi utilizado um tubo livre do agente antimicrobiano. Todos os tubos foram incubados em estufa BOD a 37°C por 24 horas com agitações de 150 rpm. Vale lembrar que este ensaio foi realizado em triplicata.

A turbidez das amostras está relacionada com o crescimento dos microrganismos, ou seja, quanto menor for a turbidez, maior será a letalidade ou inibição do crescimento destes.

Os resultados deste ensaio antimicrobiano foram obtidos através da leitura das amostras em espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 600 nm.

3.3.2 Difusão em Ágar

A técnica de Difusão em Ágar foi utilizada para avaliar a atividade antimicrobiana da bentonita dopada com zinco, através da formação de halos de inibição de crescimento bacteriano. Esta técnica tem a finalidade de avaliar inicialmente a eficácia da concentração do metal utilizada na incorporação a argila para sua utilização como agente biocida.

As espécies de bactérias *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), foram inoculadas em ágar MacConkey, Mueller Hinton e Saboraud respectivamente. As culturas bacterianas foram crescidas a 37°C por 24 horas. Após a incubação, cada cultura foi diluída em solução salina estéril (NaCl 0,9%) de acordo com a escala de MacFarland 0,5, a fim de se obter uma densidade bacteriana de aproximadamente 10^8 UF/mL. Uma alíquota desta suspensão foi inoculada em placas de Petri contendo Agar Mueller Hinton de forma homogênea.

Uma porção de 0,1g de argila modificada com zinco foi depositada assepticamente sobre a superfície dos meios inoculados, em forma de discos. As placas foram incubadas a 37°C por 24 horas.

Após a incubação foi verificada a presença de halo de inibição ao redor do material, seu diâmetro foi mensurado com auxílio de uma régua milimétrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TESTES CINÉTICOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos através de ensaios laboratoriais, para a definição dos parâmetros cinéticos que se mantiveram constantes no preparo da bentonita dopada com zinco.

Estes ensaios seguiram o fluxograma, representado pela figura 7, descrito no capítulo anterior, após análise de absorção atômica obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultado análise de absorção atômica

| Amostras | pH | Concentração de Zinco restante na solução (g/L) | Concentração de Zinco adsorvida (%) |
|-----------|----|---|-------------------------------------|
| Amostra 1 | 1 | 3,46 | 47,09 |
| Amostra 4 | | 2,44 | 62,69 |
| Amostra 7 | | 3,18 | 51,38 |
| Amostra 2 | 3 | 3,85 | 41,13 |
| Amostra 5 | | 2,56 | 60,86 |
| Amostra 8 | | 2,67 | 59,17 |
| Amostra 3 | 6 | 3,79 | 42,05 |
| Amostra 6 | | 1,76 | 73,09 |
| Amostra 9 | | 2,05 | 68,65 |

Analisando os valores apresentados na Tabela 4, é possível observar que a melhor porcentagem de adsorção foi obtida pela amostra 6, onde a solução de nitrato de zinco apresentava pH igual a 6 à temperatura de 50°C, outras amostras também apresentaram bom índice de adsorção, porém, levando-se em consideração que o pH inicial da solução de nitrato de zinco era de 5,5, trabalhar com um pH de aproximadamente 6 seria o ideal quando comparado aos outros testados. Especula-se que o pH mais baixo não apresenta bom resultado quanto à adsorção de zinco, pois nestas condições há um maior número de íons H^+ livres, que aumentaria a concorrência com íons Zn^{2+} interferindo na troca do zinco com a bentonita.

A fim de saber se haveria mudança no pH da solução inicial de nitrato de zinco com bentonita, visto que a cada retirada de amostra, em cada tempo pré-estabelecido, havia uma pequena alteração na concentração da solução, um teste com alguns pontos de intervalo, e com dois valores de massa de bentonita foram avaliados e os resultados foram os descritos na Tabela 5. Pode-se afirmar que não há variação significativa, sabendo-se que o pH inicial da solução após adição de bentonita era de 6,3.

Tabela 5: Resultado da avaliação da variação do pH

| Massa de bentonita | Tempo de exposição | pH |
|---------------------------|---------------------------|-----------|
| 50 gramas | 30 segundos | 6,27 |
| | 1 minuto | 6,28 |
| | 3 minutos | 6,31 |
| | 5 minutos | 6,29 |
| | 8 minutos | 6,23 |
| | 10 minutos | 6,20 |
| | 30 minutos | 6,12 |
| | 50 minutos | 6,21 |
| 100 gramas | 30 segundos | 6,28 |
| | 1 minuto | 6,27 |
| | 3 minutos | 6,25 |
| | 5 minutos | 6,26 |
| | 8 minutos | 6,25 |
| | 10 minutos | 6,25 |
| | 30 minutos | 6,21 |
| | 50 minutos | 6,23 |

Com os dados preliminares informados pelas análises anteriormente discutidas, foram realizados testes para troca catiônica entre a soluções de nitrato de zinco e bentonita, este ensaio foi realizado á uma temperatura constante de 50°C, e agitação constate, possuindo as soluções iniciais um pH aproximadamente 6,0.

Este experimento teve 4 concentrações diferente de argila bentonita para o processo de troca e foi realizado num intervalo de tempo bastante vasto, partindo de 0 min, sendo realizadas coletas em 5; 10; 20; 30; 50; 70; 180; 360; 540 minutos e a última coleta em 24 horas

de agitação, com os resultados da análise de absorção atômica para cada uma destas amostras foi feito então o estudo cinético, e os dados mostraram-se incoerentes para retirada dos parâmetros cinéticos de adsorção, pois deveria ser observada uma redução na concentração dos íons zinco com o tempo, mas isso ocorreu em certos pontos e em outros não, mostrando que estava em curso um processo de dessorção, foi necessário então repetir o experimento, investigando melhor o intervalo onde a adsorção de fato ocorreu.

O novo ensaio foi realizado com apenas duas concentrações de bentonita, com menores intervalos de tempo: 0; 0,5; 1; 3; 5; 8; 10; 30 e 50 minutos. Tendo em vista que no teste anterior os intervalos de tempo foram muito maiores, após 50 minutos de exposição não se observou mais adsorção.

Após o processo de troca, com as amostras devidamente filtradas, estas foram submetidas à análise de absorção atômica e o resultado desta análise está descrito na Tabela 6,

Tabela 6: Resultados da análise de absorção atômica.

| Massa de bentonita (gramas) | Tempo de exposição (min) | Concentração de Zinco restante na solução (g/l) | Concentração de Zinco adsorvida (%) |
|------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 50 | 0,5 | 1,674 | 23,0 |
| | 1 | 1,561 | 28,2 |
| | 3 | 1,576 | 27,5 |
| | 5 | 1,692 | 22,2 |
| | 8 | 1,728 | 20,5 |
| | 10 | 1,605 | 26,2 |
| | 30 | 1,536 | 29,4 |
| | 50 | 1,727 | 20,6 |
| 100 | 0,5 | 1,389 | 36,1 |
| | 1 | 1,250 | 42,5 |
| | 3 | 1,396 | 35,8 |
| | 5 | 1,406 | 35,3 |
| | 8 | 1,404 | 35,4 |
| | 10 | 1,375 | 36,8 |
| | 30 | 1,376 | 36,7 |
| | 50 | 1,390 | 36,1 |

Nota: valor da concentração da solução branca é igual a 2,17 g/l.

Após este novo experimento onde foram obtidos resultados bem mais coerentes, pôde-se determinar as constantes cinéticas, obtidas pelo ajuste da Equação (1) utilizando-se o Curve Fitting Toolbox do matlab

que são mostradas na Tabela 7, verificou-se que os dados seguem o comportamento típico de Langmuir Utilizando os dados de q e t no matlab o mesmo retornou o valor para K_2 , tanto para 50g quanto para 100g, que são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Dados encontrados no modelo de Langmuir.

| Massa | K_2 | q_e |
|-------|-------|-------|
| 50g | 742,3 | 10,74 |
| 100g | 481,2 | 7,83 |

Com os resultados apresentados anteriormente, trabalhando-os nos Matlab, obteve-se o gráfico apresentado na figura 10. A cinética mostra que a adsorção ocorre muito rapidamente, adsorvendo 36% de zinco no primeiro minuto de troca (para 100 g de bentonita).

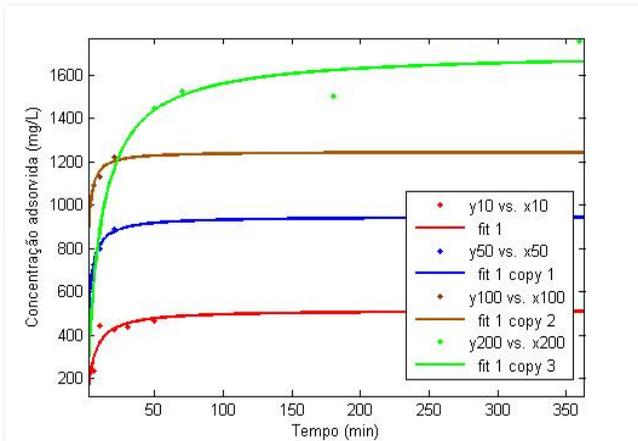


Figura 10: Gráfico de concentração de zinco x tempo de agitação

4.2 TESTES ANTIMICROBIANOS

4.2.1 Teste de Difusão em Ágar

A figura 11 mostra as médias dos halos formados nos ensaios de Difusão em Ágar, aplicado para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, nas diferentes concentrações de bentonitas enriquecidas com zinco.

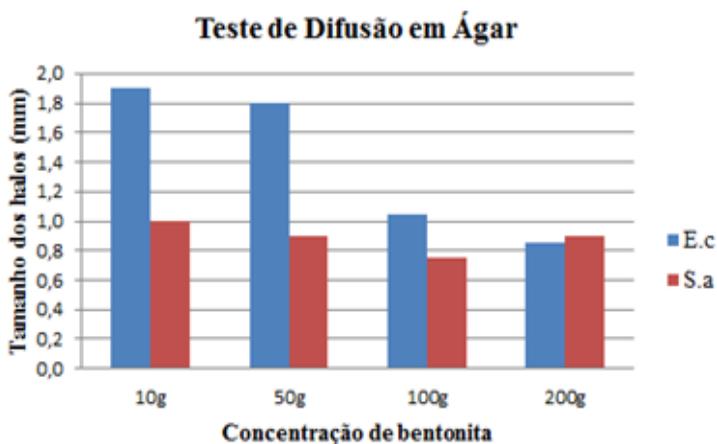


Figura 11: Média entre os halos formados para diferentes concentrações de bentonita.

Como é possível observar na figura 12, há formação de halos, de inibição de crescimento para *Staphylococcus aureus*, mesmo que não muito grandes, o que prova que há atividade antimicrobiana por parte do



Figura 12: Halo de inibição de crescimento para *S. aureus* para amostra de 10g.

zinco presente na argila, na concentração de dez gramas de argila. Este efeito também é facilmente observado para a amostra de cinquenta gramas de argila (figura 13).

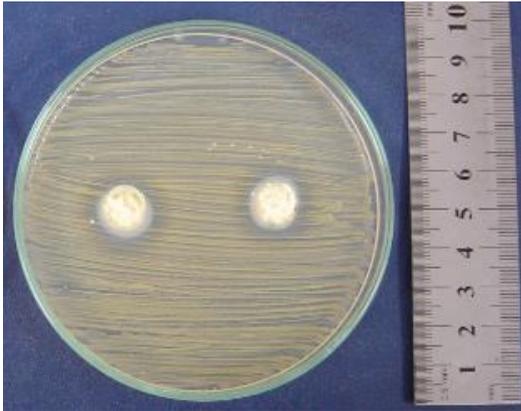


Figura 13 Halo de inibição de crescimento para *S. aureus* para amostra de 50g

O halo de inibição de crescimento não fica tão visível nas amostras de 100g e 200g, para a bactéria *Staphylococcus aureus* como se comprova pelas figuras 14.

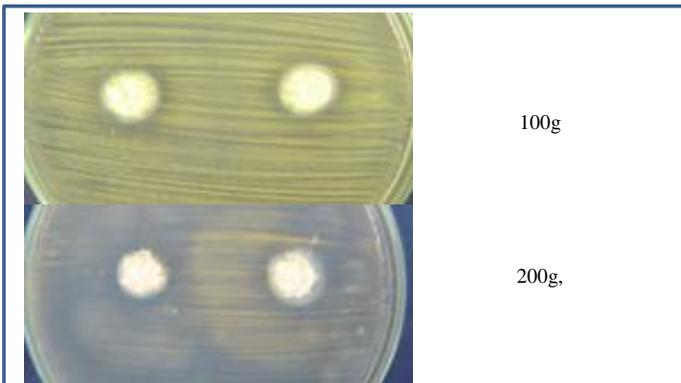


Figura 14: Halos de inibição do crescimento para *S. aureus* para as amostras de 100g e 200g.

Os testes foram realizados também com a bactéria *Escherichia coli*, e os halos de inibição de crescimento, que explicitam a atividade

antibacteriana da bentonita com zinco, são facilmente identificados e mais visíveis para as amostras de 10 e 50g de bentonita (figura15 e 16).



Figura 15: Halo de inibição de crescimento para *E. coli* para amostra de 10g.

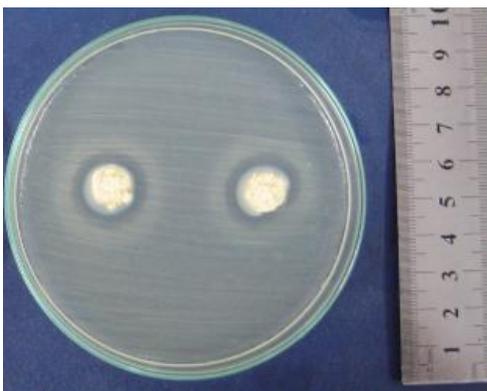


Figura 16: Halo de inibição de crescimento para *E. coli* para amostra de 50g.

Enquanto as amostras de 100 e 200g não apresentaram halos tão acentuados, ainda assim comprovam atividade bacteriostática (figura 17).



Figura 17: Halos de inibição de crescimento para *E. coli*, para as amostras de 100 e 200 gramas.

4.2.2 Concentração Inibitória Mínima (CIM)

Na figura 18 são apresentados os valores médios de absorvância para cada amostra de bentonita dopada com zinco, assim como para o controle, comparando-se os resultados para cada amostra com os resultados do controle pode-se afirmar que para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, as menores concentrações que inibem o

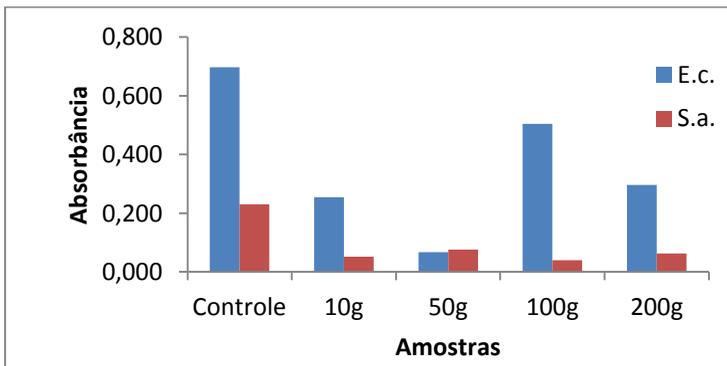


Figura 18: Gráfico representativo da absorvância para as amostras de bentonitas tratadas com zinco.

crescimento destas são respectivamente, 50 e 100g de bentonita, que equivale a aproximadamente 1,7 e 1,5 g de zinco por litro de solução.

Os valores médios e seus desvios padrões referentes às leituras das absorbância das amostras (bentonita natural e tratada com zinco), são apresentados na Tabela 8 e na figura 18 e com isso reafirmam que a bentonita dopada com zinco é capaz de inibir o crescimento das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Tabela 8: Médias e desvios padrões para teste de CIM para *E. coli* e *S. aureus*

| Amostras | Média E.c. | Desvio Padrão E.c. | Média S.a. | Desvio Padrão S.a. |
|----------|------------|--------------------|------------|--------------------|
| Controle | 0,697 | 0,012 | 0,230 | 0,003 |
| 10g | 0,254 | 0,029 | 0,052 | 0,065 |
| 50g | 0,067 | 0,015 | 0,076 | 0,039 |
| 100g | 0,504 | 0,024 | 0,040 | 0,025 |
| 200g | 0,296 | 0,021 | 0,063 | 0,016 |

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a caracterização da bentonita Coral de Moçambique dopada com zinco por meio de troca iônica, as técnicas de caracterização utilizadas foram: Difração por raio X (DRX) e Fluorescência por raio X (FRX).

| Amostra | Constituintes (% em massa) | | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | MnO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | P.F. |
| Coral | 71,3 | 10,8 | 3,08 | 0,39 | 0,23 | 1,05 | 2,57 | 0,01 | 0,19 | 0,02 | 10,41 |
| Chocolate, PB* | 54,3 | 15,8 | 10,4 | 0,63 | 0,42 | 0,75 | 2,80 | 0,01 | 0,80 | 0,23 | 12,7 |
| Wyoming, EUA* | 65,3 | 15,9 | 3,50 | 1,20 | 0,45 | 1,80 | 2,10 | 0,05 | 0,14 | 0,09 | 9,80 |

Figura 19: Análise química da bentonita Coral e outras comerciais (Fonte: Aranha e Oliveira, 2003 apud SILVA, 2010).

Silva (2010) afirma a partir da figura 19 que a bentonita Coral de Moçambique apresenta composição química característica de uma argila naturalmente sódica, diz ainda que o alto teor de sílica é devido, principalmente, à elevada quantidade de sílica livre presente na amostra, proveniente da fase de quartzo.

Na figura 20 tem-se uma sobreposição das imagens geradas pelos testes de DRX para as amostras de bentonita, in-natura e dopada com zinco nas concentrações de bentonita em 50, 100 e 200g.

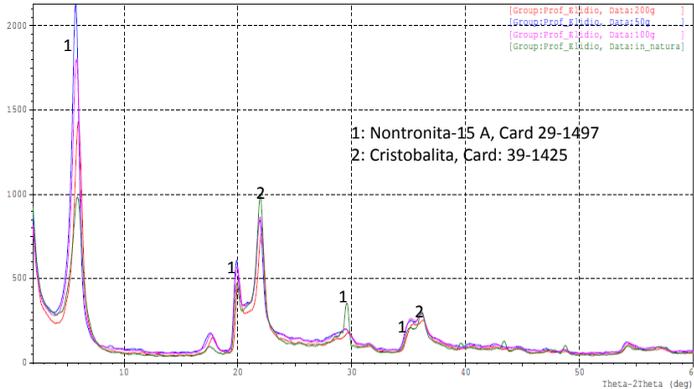


Figura 20: Sobreposição dos difratogramas para as amostras de bentonita

Como é possível observar existe uma pequena variação nas alturas dos picos bem como há um deslocamento dos mesmos, com isso pode-se dizer que existe uma pequena variação entre as amostras, provavelmente devido a presença de íons de zinco na bentonita o que provoca uma deformação nos retículos cristalinos. Com esta análise também é possível confirmar que se trata de uma bentonita devido a presença de picos característicos de argilominerais formadores de argilas bentonitas. Os íons se apresentam em solução ou na superfície e o método de análise utilizada demonstra que não surgiram novas fases cristalinas com a troca iônica.

5 CONCLUSÕES

Após exposição e análise dos resultados obtidos pode-se afirmar que o comportamento da adsorção do zinco pela bentonita foi bem representado pelo modelo de Langmuir. Os parâmetros cinéticos otimizados foram: temperatura = 50°C; pH = 6; tempo de exposição = 0; 0,5; 1 minuto e a massa de adsorvente foi de 50 e 100g de bentonita Coral de Moçambique.

Com este trabalho foi possível confirmar que o zinco confere características antimicrobianas a bentonita, frente aos micro-organismos *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, após testes de Disco Difusão em Ágar e Concentração Inibitória Mínima. Este último definiu que a menor concentração de zinco com ação de inibir o crescimento das bactérias gram-positiva e gram-negativas foi de 1,5g/l e 1,7g/l respectivamente.

REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorptions of heavy metals Na-montmorillonite: effect of pH and organic substances. **Water Research**. V. 37, p. 1619.

AMORIM, Luciana Viana; VIANA, Josiane Dantas; FARIAS, Kássie Vieira; BARBOSA, Maria Ingrid Rocha; FERREIRA, Heber Carlos. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**. V. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; OSORIO, F.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Colloid and Interface Science**. V. 288, n. 1, p. 21-29, 2005.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. In: MILIOLI, Camila Cardoso. **Avaliação da atividade antimicrobiana da quitosana em pó dopada com prata**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2011.

AYSO, E. A.; SÁNCHEZ, A. G. Removal heavy metals from waste Waters by natural and Na- exchanged bentonites. **Clays and Clay Minerals**. V.51, n. 5, p. 475-480, 2003.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. V.1: Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

Candido, R. C. **Cândida albicans: marcadores epidemiológicos em amostras isoladas de diferentes materiais biológicos**. Tese (Doutorado). Escola Paulista de Medicina, São Paulo, 1991.

CANDIDO, Regina Célia; AZEVEDO, Rosa Vitória Palamin; KOMESU, Marilena Chinalli. Enzimatipagem de espécies do gênero *Candida* isoladas da cavidade bucal. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**. V. 33, p. 437-442, 2000.

CAVALCANTI, Jorge Vinícius Fernandes Lima. **Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de fenol**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Tecnologia e Geociências. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Recife, 2008.

COELHO, Antônio C. Vieira; SOUZA SANTOS, Pérsio de; SANTOS, Helena de Souza. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. V. 30, n. 1, p. 146-152. 2007.

DENYER, S. P.; MAILLARD, J. Y. Cellular Impermeability and Uptake of Biocides and Antibiotics in Gram-Negative Bacteria. **Journal of Applied Microbiology (Symposium Supplement)**, Vol. 92, 2002, p. 35S–45S. In: MILIOLI, Camila Cardoso. **Avaliação da atividade antimicrobiana da quitosana em pó dopada com prata**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2011.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios elementares dos processos químicos**. Tradução: Martín Aznar. 3ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2011.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise de influencia do tratamento de purificação no comportamento do inchamento de argilas em meio não aquoso. **Cerâmica**. V.54, p. 77-78. 2008.

FIORI, Márcio Antônio. **Desenvolvimento e Avaliação de Compósito do Tipo Polímero-Madeira com Propriedades Biocidas**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 155 f., 2008.

FIORI, Márcio Antônio; PAULA, Marcos Marques da Silva; BERNARDIN, Adriano Michael; RIELLA, Humberto Gracher; ANGIOLETTO, Elídio. Bactericide glasses developed by Na⁺/Ag⁺ ionic exchange. **Materials Science and Engineering C**. v. 29, p. 1569-1573, 2009.

FOUST, Alan S. **Princípios das operações unitárias**. 2. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1982.

KAYA, Abidin; ÖREN, Ali Hakan. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonita. **Journal of Hazardous Materials**. V. 125, p. 183-189, 2005.

LI B.; YU, S.; HWANG, J. Y.; SHI, S. Antimicrobial vermiculite nanomaterial. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. V. 1, n. 1, p. 61-68, 2002.

LIMA, Edvan C.; BARBOSA, Celmy Maria B. M.; SOUZA-AGUIAR, Eduardo F.; BARROS, Ana Luiza M. de. **Preparação de adsorventes zeolíticos contendo zinco para remoção de enxofre da gasolina.** 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.

LIMA, Igara de Oliveira; OLIVEIRA, Rinalda de Araújo Guerra; LIMA, Edeltrudes de Oliveira; FARIAS Nilma Maria Porto; SOUZA, Evandro Leite de. Atividade antifúngica de óleos essenciais sobre espécies de Candida. **Revista Brasileira de Farmacognosia.** V. 16, p. 197-201, 2006.

LIU, L. Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects.** V. 358, p. 68-78, 2010.

MADEIRA, Alexandre Canarin. **Projeto de reator para tratamento de drenagem ácida de mineração.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Curso de Engenharia Química. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Nov., 2011.

MAGAÑA, S. M.; QUINTANA, P.; AGUILAR, D. H.; TOLEDO, J. A. ÁNGELES-CHÁVEZ, C.; CORTÉS, M. A.; LEÓN, L.; FREILE-PELEGRÍN, Y.; LÓPEZ, T.; SANCHEZ, R. M. Torres. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** V. 281, p. 192-199, 2008.

MATTIAS, J. L.; CERETTA, C. A.; PANDOLFO, C. M.; SILVA, L. S.; FLORES, E. M. M.; ZANATA, N.; MOREIRA, I. C. L.; GIROTTO, E.; TRENTIN, E. E. **Teores de metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em microbacias hidrográficas de Santa Catarina.** Tese (doutorado). Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós Graduação em Ciência, 2003.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. **Water Research.** V. 31, p. 621- 629, 1997.

MENDES, Elton. **Desenvolvimento de pó de vidro bactericida e fungicida através de reações de troca iônica para uso como aditivo biocida na indústria.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2011.

MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; FERREIRA, H. S.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G.A. Use of statistical design to

study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**. doi: 10.1016/j.clay.2010.03.013.2010.

MILIOLI, Camila Cardoso. **Avaliação da atividade antimicrobiana da quitosana em pó dopada com prata**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2011.

MORAES, J. C.; FONTOURA, M.M.C.; BENVENUTI, S.A. **Microbiologia: Atividades Práticas**. 2º ed., Passo Fundo: Ed. Danielli, 2000. 207p.

Murray, P. R. **Microbiologia Médica**. 4ª ed. Elsevier, 2004.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; NEVES, J. C. L.; MELÍCIO, A. C. F. D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 26, núm. 3, 2002, pp. 599-606. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo Viçosa, Brasil.

NEUMANN, Miguel G.; GESSNER, Fergus; CIONE, Ana P. P.; SARTORI, Rogério A.; CAVALHEIRO, Carla C. Schmitt. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. V. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

NOVAES, A. F. **Experimento de reatores** (Batelada, CSTR, PFR). ECO - Educacional 2011. In: MADEIRA, Alexandre Canarin. **Projeto de reator para tratamento de drenagem ácida de mineração**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Curso de Engenharia Química. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Nov., 2011

PAROLO, M. E.; AVENA, M. J.; PETTINARI, G.; ZAJONKOVSKY, I.; VALLES, J. M.; BASCHINI, M. T. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. **Applied Clay Science**. V. 49, p. 194-199, 2000.

PAVAN, Flávio A.; COSTA, Tania M. H.; BENVENUTTI, Edilson V.; JACQUES, Rosângela A.; CORDOVA, Manuela C. Extração de Al (III) e Fe (III) de meio etanólico usando xerogel anilina-propilsilica. **Química Nova**. V. 27, n. 5, p. 730-733, 2004.

PERRY, Robert H.; CHILTON, Cecil H. **Manual de engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PETRONI, Sérgio Luis Graciano. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa: Potencialidade de utilização em bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. São Paulo, 1999.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n° 3, p. 159-175, 1998. In: MILIOLI, Camila Cardoso. **Avaliação da atividade antimicrobiana da quitosana em pó dopada com prata.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2011.

ROMEIRO, R.S. **Bactérias Fitopatogênicas.** Viçosa: UFV, Imp. Univ. 1995. 238p.

ROSÁRIO, Jeane Almeida do. **Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata.** Tese (doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2010.

ROSOLEM, C. A.; FERRARI, L. F. Crescimento inicial e absorção de zinco pelo milho em função do modo de aplicação e fontes do nutriente. **Revista Brasileira Ci. Solo.** V.22, p. 151-157, 1998.

ROSSETTO, Enéderson; BENARDIN, Rosa; PENHA, Fábio Garcia; PERGHER, Sibebe B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, 2009.

SANTOS, M. F.; OLIVEIRA, C. M.; TACHINSKI, C. T.; FERNANDES, M. P.; PICH, C. T.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Bactericidal properties of bentonite treated with Ag⁺ and acid. **International Journal of Mineral Processing**. N.100, p. 51-53, 2011.

Shimizu, M. T. Fosfolipase em espécies de Candida. **Revista de Microbiologia**. V. 20, n. 338, 1989.

SILVA, Carlos Henrique Pessôa de Menezes e, **Bacteriologia: um texto ilustrado.** Teresópolis, RJ: Eventos, 1999. 531 p.

SILVA, Laura Abreu da. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: síntese e caracterização.**

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2010.

SINGH, Dhanwinder; McLAREN, Ronald G.; CAMERON, Keith C. Zinc sorption-desorption by soils: effect of concentration and length of contact period. **Geoderma**. V. 137, p. 117-125, 2006.

SOUZA SANTOS, Pésio. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. V.1, 2ª ed. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1989.

SOUZA, E. M. B.; PAULA, C. R.; PURCHIO, A.; GAMBALE, W.; CORRÊA, B.; CURY, A. E. Aspectos morfofisiológicos, fatores de virulência e sensibilidade a antifúngicos de amostras de *Candida albicans*, sorotipos A e B, isoladas em São Paulo, Brasil. **Revista de Microbiologia**. V. 21, p. 247-253, 1990.

SOUZA, Ramara, S.; CHAVES, Lucia H. G.; FERNANDES, Josely D. Isotermas de Langmuir e Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. V.2, n, 2, p. 123-127, 2007.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. V. 32, n. 3, p. 809-811, 2009.

TITO, Gilvanise Alves; CHAVES, Lucia Helena Garofalo; SOUZA, Ramara Sena de. Adsorção de zinco por argila bentonita: influência do tamanho da partícula e do pH. **Revista Caatinga**. V. 21, n. 5 (número especial), p. 01-04, 2008.

TOP, Ayben; ÜLKÜ, Semra. Silver, zinc, and copper exchange in a Naclinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. **Applied Clay Science**, Vol. 27, p. 13-19, 2004.

TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L. **Microbiologia**. 8ª ed. Artmed. Porto Alegre, 2005.

TRABULSI, L. R.; ATERTHUM, F.; GOMPERTZ, O. F.; CANDEIAS, J. A. N. **Microbiologia**. 3. ed São Paulo: Atheneu, 1999. 586 p.

TRABULSI, L.R. ALTERTHUM F., **Microbiologia**, Atheneu, São Paulo, 4ª edição, 2004.

VASCONCELOS, Kátia Regina Felizardo; VEIGA JÚNIOR, Valdir Florêncio da; ROCHA, Waldinery Caldas; BANDEIRA, Mara Fulgência Costa Lima. Avaliação *in vitro* da atividade antibacteriana de um cimento odontológico à base de óleo resina de *Copaifera multijuga* Hayne. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. V. 18, (Suplemento), p. 733-738. 2008.

XIMENES, Luiz Antônio. **Avaliação da qualidade dos discos de antimicrobianos para testes de disco-difusão produzidos no Brasil**.

AC&T Científica. [20--] Disponível em:<

<http://www.ciencianews.com.br/revistavirtual/microsoftword-trabmicro.pdf>>

YAMAMURA, Amanda P. G.; YAMAURA, Mitiko. Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar.

International Nuclear Atlantic Conference. 2005.

YONG-WOOK BAEK and YOUN-JOO AN. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Streptococcus aureus*. *Science of the Total Environment*. V.409, p. 1603-1608, 2011.

ANEXO A

Resultados dos ensaios de absorção atômica para a solução de nitrato de zinco após troca iônica com bentonita.

| RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 0189/2012 | | |
|--|---------------------------|---|
| Dados da Amostra | | |
| Data da Coleta: 13/02/12 | Data de Entrada: 13/02/12 | Período de Execução dos Ensaios: 13/02 – 14/02/2012 |
| Empresa: Laboratório Avançados IDT | Materiais | Fone: (48) 3431 – 4552 |
| Interessado: Elídio Angioletto | | |
| Endereço: Rodovia Jorge Lacerda, km 4,5 – Criciúma – SC. | | |
| Descrição da Amostra: Solução de Zinco (amostra filtrada após experimento) | | |
| Coletor: Bruna/Aline/Joice | Hora da Coleta: ** | |
| Código da Amostra IPAT/UNESC: N° 59163 à 59203 | | |
| Análise de Zinco (mg.L⁻¹) | | |
| Descrição da amostra | Resultado | |
| 10g – Tempo 5min | 2261,65 | |
| 10g – Tempo 10min | 2050,35 | |
| 10g – Tempo 20min | 2067,24 | |

| | |
|---------------------|---------|
| 10g – Tempo 30min | 2058,12 |
| 10g – Tempo 50min | 2026,49 |
| 10g – Tempo 70min | 2125,17 |
| 10g – Tempo 180min | 2301,70 |
| 10g – Tempo 360min | 2102,97 |
| 10g – Tempo 540min | 2480,13 |
| 10g – Tempo 24h | 2425,53 |
| | |
| 50g – Tempo 5min | 1770,46 |
| 50g – Tempo 10min | 1695,63 |
| 50g – Tempo 20min | 1608,68 |
| 50g – Tempo 30min | 1687,35 |
| 50g – Tempo 50min | 1675,55 |
| 50g – Tempo 70min | 1608,48 |
| 50g – Tempo 180min | 1722,80 |
| 50g – Tempo 360min | 1775,62 |
| 50g – Tempo 540min | 2009,96 |
| 50g – Tempo 24h | 2026,07 |
| | |
| 100g – Tempo 5min | 1400,99 |
| 100g – Tempo 10min | 1365,01 |
| 100g – Tempo 20min | 1276,39 |
| 100g – Tempo 30min | 1468,46 |
| 100g – Tempo 50min | 1439,54 |
| 100g – Tempo 70min | 1473,55 |
| 100g – Tempo 180min | 1501,81 |
| 100g – Tempo 360min | 1559,83 |

| | |
|---|---------|
| 100g – Tempo 540min | 1677,93 |
| 100g – Tempo 24h | 1670,42 |
| | |
| 200g – Tempo 5min | 877,76 |
| 200g – Tempo 10min | 929,40 |
| 200g – Tempo 20min | 911,77 |
| 200g – Tempo 30min | 961,38 |
| 200g – Tempo 50min | 1048,65 |
| 200g – Tempo 70min | 968,05 |
| 200g – Tempo 180min | 995,33 |
| 200g – Tempo 360min | 741,43 |
| 200g – Tempo 540min | 1101,51 |
| 200g – Tempo 24h | 1167,49 |
| | |
| <p>OBS: Método Analítico: Espec. Absorção Atômica / Chama; LD = 0,01 mg/L.</p> | |
| <p>Criciúma, 15 de fevereiro de 2012.</p> | |
| <p>_____</p> | |
| <p>M^a Glória S. Santos – MSc</p> | |
| <p>RQ XIII - 13300056</p> | |
| <p>Responsável Técnico</p> | |
| <p>Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.</p> | |