



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

JEANE DE ALMEIDA DO ROSÁRIO

**OBTENÇÃO DE MATERIAL ANTIMICROBIANO A PARTIR
DE BENTONITA NACIONAL TRATADA COM PRATA**

**Florianópolis/SC
2010**

JEANE DE ALMEIDA DO ROSÁRIO

**OBTENÇÃO DE MATERIAL ANTIMICROBIANO A PARTIR
DE BENTONITA NACIONAL TRATADA COM PRATA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

**Florianópolis / SC
2010**

JEANE DE ALMEIDA DO ROSÁRIO

**OBTENÇÃO DE MATERIAL ANTIMICROBIANO A PARTIR
DE BENTONITA NACIONAL TRATADA COM PRATA**

Tese julgada e aprovada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Prof^ª. Dr^ª. Elita Urano de Carvalho Frajndlich

Prof^ª. Dr^ª. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

*Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Osman e Maria das Graças, e ao meu
marido Rodrigo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me agraciou com tudo o que eu precisei.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, pela confiança, apoio e amizade dedicados em todo o desenvolvimento da tese.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen, pela presença alegre, cordial e incentivadora na realização deste trabalho, e participação na banca.

A Profa. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri, por gentilmente ter aceitado o convite para participar da banca examinadora e sempre estar disposta a contribuir com os nossos trabalhos.

A Profa. Dra. Elita Urano de Carvalho Frajndlich, pela participação na banca, e pelo recebimento e assistência nos ensaios de caracterização realizados no Ipen-USP.

Ao Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori, pela participação na banca, pelos valiosos ensinamentos sobre materiais antimicrobianos e por todas as excelentes contribuições dadas para o melhoramento desta tese.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto, pela participação na banca e, sobretudo pela cordialidade, prontidão e mediação em de todos os ensaios realizados no Ipat-UNESC.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, pelos ensinamentos e opiniões sempre válidos, e pela parceria na realização de alguns ensaios de caracterização.

Ao Prof. Dr. Juan Altamirano Flores, sempre prestativo e essencial nas discussões sobre mineralogia de argilas.

Ao Prof. Dr. Claus Troger Pich e ao aluno Victor Cordora, pelo suporte e atenção prestados durante a realização das análises antimicrobianas.

Ao Prof. Dr. Arthur Smania Jr, à prof. Dr. Elza de Fátima Albino Smania e aos integrantes do Laboratório de Antibióticos do MIP-UFSC, que prestaram um grande auxílio na conclusão das análises antimicrobianas.

À Profa Regina F. P. M. Moreira e à Rúbia, por permitirem e auxiliarem em alguns ensaios de adsorção da prata.

Ao CERMAT e principalmente à Priscila, pela realização de alguns ensaios reológicos.

Aos funcionários do IPAT e IPEN, que nos ajudaram na realização de diversos ensaios de caracterização.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido durante o doutorado.

A todos do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC; aos coordenadores Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto (atual) e Prof. Agenor Furigo Júnior (anterior). E, em especial, ao funcionário e colega Edevilson Silva, por se mostrar sempre voluntarioso, solidário e amigo dos alunos.

Aos queridos amigos do LABMAC: Andréia, Rodrigo, Tiago, Marcelo, Rozineide, Susana e Gilvan, pela excelente convivência em grupo; às minhas amáveis colegas: Laura, Raquel e Camila, por todos os ótimos momentos compartilhados; em especial, à minha grande amiga e parceira de tudo, Marivone Gusatti, e seu noivo, Daniel Aragão; e, finalmente, aos estimados bolsistas de iniciação científica que me auxiliaram na realização das etapas experimentais: Gabriel, Miguel, Raphael e Priscila. Todos vocês têm grande participação neste trabalho, e por isto, eu serei eternamente grata.

Aos grandes amigos: Arminda, Maíra e Denior, Ana e César, sempre gentis e presentes.

A todos os que, de alguma maneira, colaboraram para a realização deste trabalho.

E, finalmente, às pessoas mais importantes da minha vida: meus amados pais Osman e Maria das Graças, que são os responsáveis por tudo o que fui, sou e serei; aos meus queridos irmãos Rian e Djan, os maiores amigos de toda a vida; à minha cunhada, Luciana, e aos meus sogros, Miguel e Tina, pelo imenso carinho; e finalmente, ao meu adorado esposo Rodrigo, companheiro, no sentido mais fiel da palavra.

*“Não se pode esperar por um mundo melhor
sem aperfeiçoar os indivíduos.
Para isto, cada um deve trabalhar para o
seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo
tempo, participar da responsabilidade
coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

As interações existentes entre argilas montmoriloníticas e metais pesados são de grande importância industrial devido, principalmente, à alta toxicidade dos íons metálicos de grande peso atômico. Com isto, são numerosos os trabalhos que aplicam o poder adsorvivo destas argilas, naturais ou modificadas, ao tratamento de efluentes industriais. Entretanto, a capacidade de reter espécies metálicas tem despertado um novo interesse, que consiste na produção de materiais antimicrobianos. O poder bactericida de alguns íons metálicos, como o Ag^+ , o Cu^{2+} e o Zn^{2+} , associado ao suporte e estabilidade dados pela argila, forma um material de excelente ação contra os mais diversos microorganismos. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um material com atividade antimicrobiana a partir da bentonita nacional do município de Quatro Barras e de seu tratamento com AgNO_3 . Para a modificação da bentonita, foram realizados alguns pré-tratamentos de natureza mecânica e química que visavam o beneficiamento da argila natural, para facilitar a posterior troca dos cátions interlamelares pelos íons de prata. Foi avaliada, desta forma, a influência de processamentos mecânicos de atrição/peneiramento e sedimentação, e de reações de ativação alcalina com NaOH e Na_2CO_3 sobre o processo. As amostras de bentonita in natura e as obtidas pelos diferentes tratamentos foram caracterizadas inicialmente através de técnicas de Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X. Ensaios tecnológicos, que analisam propriedades como a Capacidade de Troca Catiônica, Área Superficial e Índice de Inchamento da argila foram aplicados para avaliar as alterações causadas pelos pré-tratamentos. Análises de Absorção Atômica foram executadas sobre as amostras modificadas com prata, para quantificação dos íons trocados e adsorvidos pela argila. As amostras antimicrobianas, por sua vez, foram avaliadas segundo os testes microbiológicos de Disco-Difusão em Ágar e de Concentração Mínima Inibitória (CIM), executados sobre as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Palavras-chaves: argila. bentonita modificada com prata. material antimicrobiano. ativação alcalina. processos de beneficiamento.

ABSTRACT

Interactions between montmorillonites and heavy metals are of great industrial importance, mainly due to the toxicity of metallic ions of high atomic weight. With this, numerous works apply the adsorptive power of such clays, natural or modified, to waste disposal treatments. However, the capacity of retain metallic species is causing a new interest, consisting on the production of antimicrobial materials. The bactericidal power of some metallic ions, such as Ag^+ , Cu^{2+} and Zn^{2+} , associated to the suport and stability given by the clay, forms a material of excelent action against the most different microorganisms. The present work had the objective of developing a material with antimicrobial activity from the national bentonite of Quatro Barras' city, and its treatment with AgNO_3 . For the bentonite modification, some pre-treatments of mechanical and chemical nature were made in order to beneficiate the natural clay, and allow better conditions for the posterior ion exchange between the interlayer cations and the silver ions. Hence, the influence of mechanical processings of attrition/sieving and sedimentation, and alkaline activation reactions with NaOH and Na_2CO_3 on the process were evaluated. Samples of natural bentonite, and the samples obtained after each treatment, were initially characterized through techniques of X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. Technological runnings that analyse properties as Cation Exchange Capacity, Superficial Area and Swelling Index of the clay, were applied to evaluate the alterations caused by all pre-treatments. Atomic Absorption Spectroscopy was executed on the samples impregnated with silver, to quantify the exchanged and adsorbed ions. The antimicrobial samples, by its turn, were tested according to microbiological techniques of Disk Susceptibility Test and Minimum Inhibitory Concentration (MIC), executed on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria.

Keywords: Clay. Ag-bentonite. antimicrobial material. alkaline activation. beneficiation processes.

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AS</i>	Área superficial (m^2/g)
<i>a</i>	Superfície coberta por 1 molécula de azul de metileno (Å)
<i>C₀</i>	Concentração inicial de Ag (mg/L)
<i>C_e</i>	Concentração de equilíbrio de Ag na fase líquida (mg/L)
<i>CTC</i>	Capacidade de troca catiônica ($\text{meq}/100 \text{ g}$ de argila)
<i>d</i>	Distância interplanar da matriz cristalina (nm)
<i>D_p</i>	Diâmetro da partícula (m)
<i>g</i>	Aceleração da gravidade (m/s^2)
<i>h</i>	Distância percorrida pela partícula em sedimentação (m)
<i>K_d</i>	Coefficiente de distribuição (L/g)
<i>k_F</i>	Constante de equilíbrio de Freundlich [$(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$]
<i>m</i>	Massa (g)
<i>n</i>	Fator de heterogeneidade de Freundlich para a superfície do adsorvente
<i>N</i>	$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ = número de Avogadro
<i>n_d</i>	Ordem de difração
<i>Q_e</i>	Concentração de equilíbrio de Ag na fase sólida (mg/g)
<i>R</i>	Coefficiente de regressão linear
<i>r_{Ag+}</i>	Raio iônico da prata
<i>t</i>	Tempo (s)
<i>V_{am}</i>	Volume da solução de azul de metileno no ponto final (mL)
<i>V_s</i>	Volume da suspensão (L)
<i>V</i>	Velocidade (m/s)
<i>X_m</i>	Quantidade de adsorbato para formar uma monocamada em 1 g de adsorvente (mol/g)
<i>η</i>	Viscosidade do meio dispersante (kg/m.s)
<i>θ</i>	Ângulo de difração ($^\circ$)
<i>λ</i>	Comprimento de onda dos raios-X (nm)
<i>ρ_p</i>	Peso específico da partícula (kg/m^3)
<i>ρ_m</i>	Peso específico do meio dispersante (kg/m^3)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico.	33
Figura 2 - Arranjo espacial de cristais montmoriloníticos.	34
Figura 3 - Hidratação de montmorilonitas: (a) inchamento dos tipos sódicos e cálcicos, e (b) delaminação.	36
Figura 4 - Poder de Inchamento: (a) expansão da bentonita de Wyoming após adsorção de água, e (b) comparação de bentonitas sódicas e cálcicas/policatiônicas.	37
Figura 5 - Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos.	40
Figura 6 - Fluxograma de um processo de beneficiamento de bentonitas.	42
Figura 7 - Amostras da bentonita do município de Quatro Barras submetidas ao peneiramento em malhas: (a) 100 mesh; (b) 200 mesh; (c) 325 mesh e (d) 400 mesh.	44
Figura 8 - Sistemas de separação sólido-líquido: (a) centrifugação; (b) produto da centrifugação; (c) atomização; (d) produto da atomização.	47
Figura 9 - Ligação da prata (iônica ou metálica) na superfície do argilomineral.	54
Figura 10 - Figados representativos de frangos de corte: (a) normal; (b) dieta com adição de aflatoxina B ₁	57
Figura 11 - Frente de lavra da bentonita do município de Quatro Barras. .	59
Figura 12 - Localização da reserva e empresa Bentonita do Paraná Mineração LTDA.	60
Figura 13 - Organograma das etapas de beneficiamento da argila natural.	62
Figura 14 - Etapas do processamento mecânico: (a) atrição; e (b) peneiramento.	63
Figura 15 - Ensaio de sedimentação gravimétrica: (a) agitação da suspensão argilosa; e (b) sedimentação em cone Imhoff.	64
Figura 16 - Experimento de modificação com prata.	67
Figura 17 - Difração de raios-X em reticulado cristalino.	69
Figura 18 - Ensaio de inchamento de Foster: (a) visão inicial do sistema; e (b) observação do índice de inchamento após 24h.	72
Figura 19 - Ensaio de adsorção de azul de metileno: (a) titulação da dispersão com o azul de metileno; e (b) observação do ponto de floculação ótimo (AS) e do ponto final de saturação (CTC).	73

Figura 20 - Ensaio de adsorção da prata: (a) agitação isotérmica em shaker; e (b) centrifugação.	76
Figura 21 - Disco-difusão em ágar: (a) aplicação das bactérias; e (b) medição do halo de inibição.	78
Figura 22 - Teste de concentração mínima inibitória pelo método de diluições sucessivas.	79
Figura 23 - Gráficos de superfícies de resposta para: (a) inchamento e (b) CTC.	82
Figura 24 - DRX da bentonita natural	85
Figura 25 - DRX das amostras de bentonita natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelho).	86
Figura 26 - DR-X das amostras de bentonita mecânico e quimicamente tratadas.	87
Figura 27 - MEV das amostras de bentonita: (a) Natural; (b) Processada; (c) Sedimentada; (d) Ativada com NaOH; (e) Ativada com Na ₂ CO ₃ ; (f) Natural + Ag ⁺ ; (g) Pré-Ativada com NaOH + Ag ⁺ ; e (h) Pré-Ativada com Na ₂ CO ₃ + Ag ⁺	89
Figura 28 - Curva de equilíbrio da concentração de Ag ⁺ em fase sólida (Q _{eq}) e líquida (C _{eq}) para as amostras de bentonita natural (●), bentonita ativada com NaOH (□) e bentonita ativada com Na ₂ CO ₃ (*).	93
Figura 29 - Isoterma de adsorção da prata na bentonita natural ajustada ao modelo de Freundlich.	94
Figura 30 - Isoterma de adsorção da prata na bentonita pré-ativada com NaOH ajustada ao modelo de Freundlich.	95
Figura 31 - Isoterma de adsorção da prata na bentonita pré-ativada com Na ₂ CO ₃ ajustada ao modelo de Freundlich.	95
Figura 32 - Percentual de prata adsorvida pelas amostras de bentonita natural e sódico-ativadas.	97
Figura 33 - Relação entre pH, concentração inicial de prata e tempo de mistura com a bentonita natural.	98
Figura 34 - Variação do pH em função da concentração inicial de prata para as amostras de bentonita segundo os tratamentos.	98
Figura 35 - Teste de disco-difusão em ágar para a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> : (a) NAT e NAT-Ag ⁺ ; (b) ATI-Na ₂ CO ₃ e ATI-Na ₂ CO ₃ -Ag ⁺ ; (c) ATI-NaOH e ATI-NaOH-Ag ⁺	101
Figura 36 - Teste de disco-difusão em ágar para a bactéria <i>Escherichia coli</i> : (a) NAT e NAT-Ag ⁺ ; (b) ATI-Na ₂ CO ₃ e ATI-Na ₂ CO ₃ -Ag ⁺ ; (c) ATI-NaOH e ATI-NaOH-Ag ⁺	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da bentonita de Quatro Barras....	60
Tabela 2 - Níveis das variáveis independentes da reação de ativação alcalina.....	65
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 completo.	65
Tabela 4 - Concentração das soluções de prata para cada suspensão de bentonita.	66
Tabela 5 - Resultado do planejamento experimental.....	80
Tabela 6 - Análise estatística das respostas.....	81
Tabela 7 - Parâmetros ótimos de ativação.	83
Tabela 8 - Análise química da bentonita natural e de outras bentonitas comerciais.	84
Tabela 9 - Modificações na distância interlamelar das amostras naturais e tratadas.	88
Tabela 10 - Análise química relativa por EDS das amostras de bentonita natural e ativadas sódicas.....	90
Tabela 11 - Resultado de inchamento e CTC das amostras naturais e tratadas.	91
Tabela 12 - Coeficientes do modelo de Freundlich.	96
Tabela 13 - Atividade antimicrobiana das amostras de bentonita natural e modificadas em pó.	100
Tabela 14 - Atividade antimicrobiana das amostras de bentonita natural e modificadas em suspensão.	100
Tabela 15 - Concentração mínima inibitória das amostras de bentonita natural e modificadas com Ag.....	102

SUMÁRIO

1 FUNDAMENTAÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA	25
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 Argilas e Argilominerais	31
3.2 BENTONITAS E MONTMORILONITAS	32
3.2.1 Bentonitas Sódicas, Cálcicas e Policatiônicas.....	35
3.3 PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO DE BENTONITAS	41
3.3.1 Processamentos Mecânicos	43
3.3.2 Ativação Alcalina.....	47
3.4 MATERIAIS ANTIMICROBIANOS	49
3.4.1 Bentonitas Tratadas com Íons Metálicos.....	51
3.4.2 Aplicações para as Ag-Bentonitas.....	54
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 MATERIAIS	59
4.2 MÉTODOS	61
4.2.1 Atrição e Peneiramento à Úmido	62
4.2.2 Atrição e Sedimentação Gravimétrica.....	63
4.2.3 Ativação Alcalina.....	64
4.2.4 Modificação com a Prata.....	66
4.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO.....	67
4.3.1 Ensaios de Caracterização	67
4.3.2 Ensaios Tecnológicos	72
4.3.3 Ensaios Microbiológicos	77
5 RESULTADOS.....	80
5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	80
5.2 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X... ..	83
5.3 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	85
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA ..	88
5.5 INCHAMENTO, CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA E ÁREA SUPERFICIAL.....	90
5.6 ADSORÇÃO DA PRATA	93
5.7 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA.....	99

5.7.1 Disco-Difusão em Ágar	99
5.7.2 Concentração Mínima Inibitória	102
6 CONCLUSÕES.....	103
REFERÊNCIAS.....	105
APÊNDICE A- PUBLICAÇÕES.....	115

1 FUNDAMENTAÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA

As argilas bentoníticas são dotadas das mais variadas propriedades, cuja caracterização é um fator determinante na aplicação industrial desse material. O seu emprego está 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, entre outros.

De modo geral, a estrutura cristalina e composição química dos argilominerais montmoriloníticos que compõem as bentonitas operam sobre as propriedades físicas, químicas e reológicas dos processos e materiais em que é aplicada. A sua elevada troca de cátions e carga superficial negativa, por exemplo, a conferem um alto poder adsorptivo sobre espécies catiônicas, o que as torna aptas para o uso como captadores de íons de metais pesados, que normalmente constituem efluentes industriais de grande impacto ambiental mesmo a baixas concentrações (ABOLLINO *et al.*, 2003; KHAN *et al.*, 1995; RODRIGUES *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos mais recentes, contudo, têm estudado a incorporação destes íons metálicos em matrizes inorgânicas, como argilas e zeólitas, para obtenção de materiais com propriedades antibacterianas e antifúngicas. A motivação é dada pela necessidade cada vez maior de materiais que atuam na eliminação completa ou parcial de microorganismos nocivos à saúde, e que possam ser utilizados em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentícios, hospitalares e veterinários (LI *et al.*, 2002; MAGAÑA *et al.*, 2008; COLEMAN *et al.*, 2009).

Para atribuir propriedades antimicrobianas a um material inorgânico e inerte, como as argilas, é preciso tratá-lo com íons metálicos de natureza biocida, como é o caso dos cátions de prata, cobre e zinco. Estes íons podem inibir o crescimento e/ou matar microorganismos através de um efeito chamado *oligodinâmico*, ao alterar o metabolismo de fungos e bactérias a concentrações ínfimas (LI *et al.*, 2002; MATSUMURA *et al.*, 2003). Neste sentido, o uso da prata ainda se mostra o mais adequado por ser muito efetivo na ação sobre uma ampla diversidade de microorganismos, sob concentrações baixas e com toxicidade relativamente diminuta (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2004; DÍAZ *et al.*, 2009).

A síntese destes materiais é baseada somente em troca catiônica,

o que torna o processo não custoso e de fácil execução, ainda que alguns procedimentos possam contar com a utilização de tratamentos para o beneficiamento da argila precursora, ou com o uso de alguns compostos estabilizantes da prata iônica, como quelatos.

Para a função de suporte em materiais antimicrobianos, as argilas bentoníticas têm se mostrado muito adequadas, pois podem exibir alta seletividade e poder de troca para os metais oligodinâmicos, apresentam propriedades físico-químicas interessantes, são muito abundantes, quimicamente inertes e economicamente viáveis – cerca de vinte vezes mais baratos do que o carvão ativado, por exemplo – e, com isto, formam excelentes materiais adsorventes de baixo custo (RODRIGUES *et al.*, 2004).

Dentro deste contexto, o atual trabalho tem a proposta de preparar um material antimicrobiano a partir da bentonita brasileira do município de Quatro Barras – Paraná, impregnada com íons de prata. A argila foi submetida a uma série de pré-tratamentos de natureza mecânica e química, de modo a beneficiá-la e adequá-la à subsequente modificação por troca catiônica com AgNO_3 . Os tratamentos mecânicos aplicados à argila natural foram baseados em atrição com peneiramento a úmido e sedimentação, com o objetivo de remover minerais indesejados e aumentar o teor de argilominerais montmoriloníticos. Para os tratamentos químicos, foram realizadas reações de ativação alcalina com NaOH e Na_2CO_3 para tornar a bentonita sódica e melhorar, sobretudo, a sua capacidade de troca de cátions.

Ensaio de caracterização foram aplicados à argila *in natura*, para a sua identificação mineralógica e química. Nesta etapa, técnicas como a Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X, foram empregadas para a caracterização da argila.

Para as argilas submetidas aos pré-tratamentos, foram executados ensaios tecnológicos de determinação da capacidade de troca catiônica e da área superficial específica por adsorção com azul de metileno, e de medição do índice de inchamento pelo método de Foster. Os testes objetivavam determinar as propriedades físico-químicas da bentonita mais relevantes para o objetivo da tese, avaliar as modificações sofridas através dos tratamentos e verificar se elas estavam aptas para a troca catiônica com o nitrato de prata.

A concentração dos íons de prata na argila bentonítica foi quantificada através de análises de absorção atômica, que também foram empregadas para comprovar se a utilização de argilas ativadas alcalinamente representava uma maior captação de Ag^+ . Além disso, foi

realizada a adequação da adsorção da prata na argila à isoterma de Freundlich, para a descrição do comportamento da bentonita perante esta espécie química. As variações do pH das amostras durante a adsorção da prata também foram analisadas.

A atividade antimicrobiana das argilas modificadas com prata, por sua vez, foi avaliada segundo a atuação sobre as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, aplicando o método de disco-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 ao crescimento de tais organismos.

Os estudos envolvendo a obtenção de bentonitas antimicrobianas a partir da adsorção de íons metálicos oligodinâmicos são bastante recentes e ainda pouco explorados cientificamente. Em todos os casos, as argilas precursoras utilizadas são as bentonitas naturalmente sódicas, que são mais suscetíveis aos processos de troca necessários para a impregnação dos íons metálicos. Com isto, tem-se um inconveniente obstáculo à este tipo de aplicação, uma vez que não são muitas as reservas naturais de bentonitas sódicas pelo mundo. No Brasil, por exemplo, não existem fontes conhecidas deste tipo de argila. Bentonitas cálcicas ou policatiônicas, por sua vez, nunca foram utilizadas como material de suporte de íons oligodinâmicos, de modo que o beneficiamento destas argilas de menor valor comercial através de pré-tratamentos mecânicos e alcalinos aplicadas no desenvolvimento de materiais antimicrobianos de qualidade é totalmente inédito e consiste do principal aspecto inovador desta tese.

Os resultados obtidos comprovam que o processo de formação da Ag-bentonita foi satisfatório, podendo ser considerado de processamento simples, economicamente viável, facilmente reproduzível em escala industrial, e muito eficaz e seguro quanto à atuação bactericida. Além disso, o uso de processos de beneficiamento é de grande valia para o melhoramento das propriedades e funções apresentadas pelo material.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um material antimicrobiano a partir da bentonita nacional do município de Quatro Barras por troca catiônica em um meio com nitrato de prata.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização mineralógica e química da argila natural, através das técnicas de DRX, FRX e MEV-EDS;
- Executar ensaios mecânicos de atrição com peneiramento a úmido e sedimentação sobre a argila natural, para minimizar o conteúdo de minerais indesejáveis e aumentar o teor de argilominerais montmoriloníticos;
- Efetuar a ativação alcalina com NaOH e Na₂CO₃ para promover a troca dos cátions interlamelares da bentonita por íons de sódio, com o propósito de torná-las sódicas e, com isto, aumentar o seu poder de troca catiônica;
- Avaliar a capacidade de troca catiônica, área superficial e índice de inchamento das argilas submetidas aos pré-tratamentos mecânicos e químicos;
- Promover a troca de cátions das amostras de bentonita natural e das pré-tratadas por reação em via úmida com AgNO₃, com vistas à incorporação de propriedades antimicrobianas;
- Quantificar a adsorção dos íons de prata nas argilas naturais e pré-tratadas, através de análise por espectroscopia de absorção atômica;
- Analisar as variações de pH das amostras durante a intercalação da prata, para avaliação de seu efeito no processo de adsorção;
- Avaliar o efeito bactericida das amostras de bentonita tratadas com prata, através dos testes de disco-difusão em ágar e de concentração inibitória mínima (CIM) para as bactérias do tipo *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.
- Estudar as modificações químicas, mineralógicas e estruturais sofridas pela argila natural mediante os processamentos aplicados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para facilitar a leitura e interpretação dos assuntos abordados nesta tese são apresentados, de forma geral, os fundamentos teóricos sobre argilas, materiais antimicrobianos e tratamentos aplicados.

3.1 Argilas e Argilominerais

As argilas são dos produtos naturais os mais utilizados no decorrer da história humana, por apresentarem propriedades como a plasticidade e dureza após queima, por serem materiais de baixo custo, encontrados em forma naturalmente moída e com relativa abundância. De um modo geral, referem-se a materiais de textura terrosa, de baixa granulometria, e que são constituídos essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas, conhecidas como argilominerais, que atribuem às argilas as suas principais características, como plasticidade e comportamento hidrofílico (SOUZA SANTOS, 1975a, p. 1-3).

Os argilominerais são classificados como filossilicatos e constituídos por folhas tetraédricas contínuas de composição T_2O_5 (T = Si, Al, Be...) – ordenadas de forma hexagonal e ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas, á grupos de cátions ordenados ou individuais. Os argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas características que fornecem o desempenho da argila para as mais diversas aplicações (COELHO *et al.*, 2007).

A definição dos diferentes grupos de argilominerais é feita de acordo com o modo como as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando lamelas 1:1 – em que uma folha tetraédrica liga-se a uma folha octaédrica (ex: caulinitas); ou ainda, lamelas 2:1 – em que uma folha octaédrica encontra-se entre duas folhas tetraédricas (ex: montmorilonitas).

Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles e o total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa. Sendo assim, além da composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, outros fatores que controlam as propriedades das argilas são a distribuição granulométrica de suas partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e o teor de componentes orgânicos e as características texturais do material (COELHO *et al.*, 2007; MEIRA, 2001).

3.2 BENTONITAS E MONTMORILONITAS

Bentonita é o nome comercial dado às argilas constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, pertencente ao grupo das esmectitas, e cujas propriedades físico-químicas e tecnológicas são estabelecidas por este argilomineral.

O nome bentonita tem origem na primeira reserva conhecida desta argila, localizada em Fort Benton no Estado de Wyoming, Estados Unidos. A sua definição se deu inicialmente pela sua origem geológica, compreendendo as argilas provenientes das alterações de cinzas vulcânicas e alteradas *in situ* (ROSS e SHANON, 1926, *apud* SOUZA SANTOS, 1975b, p.583-584). Porém, dada a semelhança entre os reticulados cristalinos de diferentes argilominerais montmoriloníticos e a falta de relação entre a origem da argila e as características que esta irá apresentar, não se tem evidências de que as propriedades tecnológicas das bentonitas sejam dependentes de sua origem. Portanto, se uma dada argila possuir especificações tecnológicas iguais ou superiores às requeridas para bentonitas naturais de uso industrial, não há objeção de serem chamadas igualmente de bentonitas, independente de onde seja obtida ou de sua formação (SMOOT, 1962, *apud* SOUZA SANTOS, 1975b, p.583-584).

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 a altas temperaturas, e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial. As bentonitas são mais frequentemente utilizadas como componente tixotrópico de fluidos de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, e na pelotização de minérios de ferro e manganês, mas podem ser empregadas em um grande e diversificado número de aplicações industriais (SOUZA SANTOS, 1975b, p.589-590).

O argilomineral predominante ou de maior importância frente aos constituintes das bentonitas é a montmorilonita – mineral hidratado de fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apesar de apresentar uma composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial. Pertencente ao grupo dos filossilicatos com unidade estrutural 2:1, a montmorilonita possui uma estrutura formada por duas lâminas tetraédricas de sílica (T) que englobam uma folha de octaédrica de alumina (O), compondo uma camada TOT anisotrópica, representada pela Figura 1 (BERGAYA *et al.*, 2006, p.11; SOUZA SANTOS, 1975a, p.66-68).

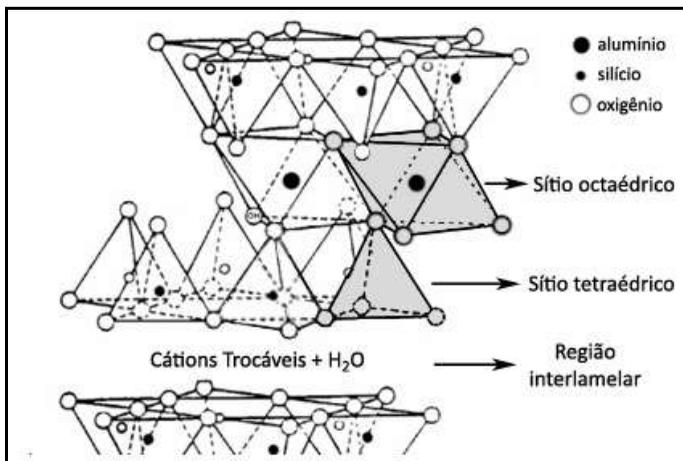


Figura 1 - Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico.

Fonte: Adaptado de (ARANHA *et al.*, 2002).

Na estrutura cristalina da montmorilonita, os íons da posição octaédrica podem sofrer substituições iônicas isomórficas, ou seja, podem ser trocados por cátions de menor carga e tamanho similar, como por exemplo, o intercâmbio de Al^{3+} por Mg^{2+} . Estas eventuais permutas geram um desequilíbrio elétrico no reticulado cristalino, formando uma carga negativa aparente nas superfícies da lamela. Com isto, as camadas de alumina adjacentes tendem a repelir uma a outra, e a formar uma abertura que permite a penetração de moléculas de água. A este espaço dá-se o nome de meio interplanar (ou interlamelar) (VALENZUELA DÍAZ e SOUZA SANTOS, 2001).

A deficiência de carga é neutralizada pela existência de cátions trocáveis e hidratados – mais comumente representados pelos íons de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} – no meio interlamelar que, por não estarem fixados irreversivelmente à estrutura, podem difundir livremente através da água intersticial e serem trocados por outros íons (KELLER-BESREST *et al.*, 1994; BROWN, 1961, *apud* SOUZA SANTOS, 1975a, p.93-95; CROOKS *et al.*, 1993).

O espaço interplanar apresenta continuidade nas direções dos eixos *a* e *b*, sendo que na direção *c*, as estruturas estão fracamente conectadas entre si por ligações de Van der Waals, o que faz com que as suas moléculas tenham a tendência de se orientar em folhas paralelas empilhadas, para aumentar ao máximo a força atrativa entre elas pela aproximação de seus átomos. Esta orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais confere uma estrutura laminada à bentonita

(BERGAYA *et al.*, 2006, p.11; SOUZA SANTOS, 1975a, p.66; ROSSETTO *et al.*, 2009), o que faz com que o seu reticulado cristalino apresente uma fácil clivagem basal. Este plano cristalográfico também pode ser utilizado para classificar os diferentes tipos de argilominerais esmectíticos existentes (NEUMANN *et al.*, 2000).

A configuração de uma bentonita lamelar seca pode ser descrita de acordo com as suas três unidades estruturais e seus arranjos espaciais, visualizadas na Figura 2 (NEAMAN *et al.*, 2003):

- A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), com espessuras da ordem de 10 Å e de 1 a 2 µm de diâmetro, visível apenas em micrografias de transmissão;
- A segunda unidade refere-se ao tactóide, constituído pelo empilhamento das camadas elementares. Por fins de simplicidade, esta unidade poderá também ser referida nesta tese como “partícula”, seguindo a nomenclatura adotada por BERGAYA *et al.* (2006, p.11);
- A terceira unidade é o aglomerado, constituído pela sobreposição dos tactóides. Os aglomerados se organizam em grupos observados nas micrografias de varredura, e incluem várias fases acessórias (VLASOVA *et al.*, 2007).

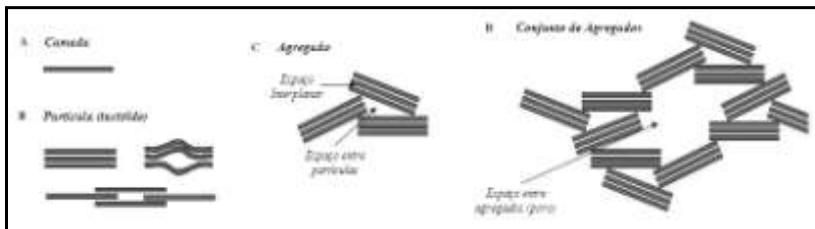


Figura 2 - Arranjo espacial de cristais montmoriloníticos.

Fonte: (A) uma camada; (B) uma partícula (tactóide) formada pelo empilhamento de camadas, que podem gerar poros lenticulares; (C) um agregado, apresentando poro entre as partículas; e (D) um conjunto de agregados, circundando um poro entre eles.

Adaptado de (BERGAYA *et al.*, 2006, p.12).

Segundo BERGAYA *et al.* (2006, p.9) as principais características atribuídas aos argilominerais montmoriloníticos são:

- Serem formados por partículas de tamanho coloidal;
- Apresentar alto grau de desordem no empacotamento das camadas;
- Contar com uma elevada área superficial específica;
- Exibir lamelas de carga moderada;

- Ter alta capacidade de troca de cátions, independente do pH do meio;
- Ter baixa capacidade de troca de ânions, dependente do pH do meio;
- Exibir uma separação de camadas variável quanto à umidade e predomínio do cátion interlamelar;
- Aptidão de alguns grupos (Li^+ e Na^+ trocáveis) de apresentar uma elevada expansibilidade entre as camadas quando em meio aquoso, podendo, sob ótimas condições, proporcionar a dissociação completa de suas partículas (delaminação);
- Apresentar o poder de intercalar¹ substâncias externas, tais como macromoléculas orgânicas e cátions metálicos de interesse.

Todas as propriedades listadas acima são dependentes de fatores como a constituição química, mineralógica e estrutural do argilomineral. Entretanto, as atribuições tecnológicas mais importantes das montmorilonitas e bentonitas estão especialmente relacionadas à natureza dos seus cátions interplanares predominantes, e de sua caracterização como sódica, cálcica ou policatiônica.

3.2.1 Bentonitas Sódicas, Cálcicas e Policatiônicas

Como explicado anteriormente, 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.

A bentonita é denominada cálcica quando ocorre a adsorção majoritária de íons Ca^{2+} . Analogamente, se o cátion predominante é o Na^+ , a bentonita é classificada como sódica. Quando se dá a presença equilibrada de dois ou mais cátions interplanares, a bentonita é classificada como intermediária ou policatiônica (não sendo comum a existência de argilas magnesianas). Bentonitas policatiônicas e cálcicas são os únicos tipos encontrados no Brasil (AMORIM *et al.*, 2006; REZENDE, 2008).

¹ O termo intercalação denota tanto a adsorção superficial lamelar como as reações de troca interlamelares.

As bentonitas sódicas são as que fomentam um maior interesse comercial, uma vez que apresentam boa empregabilidade em aditivos para fluidos de perfuração, aglomerantes para moldes de fundição e ainda, na síntese de argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1975b, p.589-590). As suas propriedades mais importantes, e que ao mesmo tempo apresentam maior relevância para o escopo do atual trabalho, são:

Inchamento

Uma das características mais peculiares das bentonitas sódicas é a sua capacidade de expandir-se em suspensões aquosas, ao que se dá o nome de inchamento. Esta propriedade é pronunciada em bentonitas sódicas devido ao elevado poder de hidratação dos cátions monovalentes de sódio, o que permite a adsorção de várias moléculas de água a estes íons, provocando o distanciamento das camadas lamelares da argila, o que pode significar em um aumento de até 20 vezes sobre o volume inicial da dispersão (AMORIM *et al.*, 2006), como consta na Figura 3(a).

Esta adsorção de água, quando continuada, pode distanciar as camadas estruturais a tal ponto que as interações eletrostáticas sejam demasiadamente fracas, causando o desfolhamento individualizado das partículas de argila. Deste modo, cada unidade estrutural pode se dispersar no meio líquido como partículas de dimensões coloidais, negativamente carregadas em suas superfícies e balanceadas pela fixação de cátions de sódio, Figura 3(b). Após secagem, porém, as partículas se re-empilham formando novamente os aglomerados, caracterizando estados de dispersão e agregação reversíveis (SOUZA SANTOS, 1975b, p.586-588).

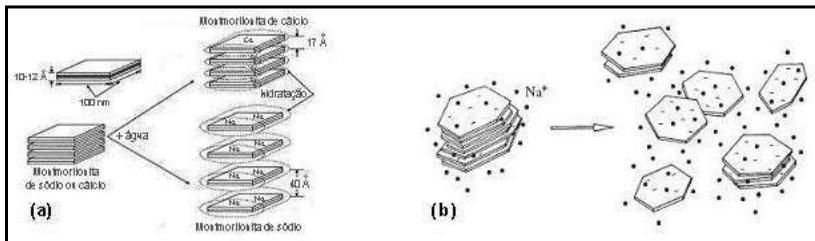


Figura 3 - Hidratação de montmorilonitas: (a) inchamento dos tipos sódicos e cálcicos, e (b) delaminação.

Fonte: Extraído de (a) (AMORIM *et al.*, 2006) e (b) (BERGAYA *et al.*, 2006, p.150).

No caso de argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada, fazendo com que as partículas continuem unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. Esta diferença é facilmente observada quando argilas sódicas, cálcicas e policatiônicas estão em meio aquoso. Após agitação seguida de repouso, as sódicas apresentam-se defloculadas em um sistema homogêneo, com todas as suas partículas dispersas no meio líquido. Além disso, mostram um aumento de volume bastante considerável, Figura 4(a). As cálcicas e policatiônicas, por sua vez, mostram-se flocculadas, com uma camada de água límpida sobre a porção de argila que se deposita no fundo do recipiente, como é mostrado na Figura 4(b).

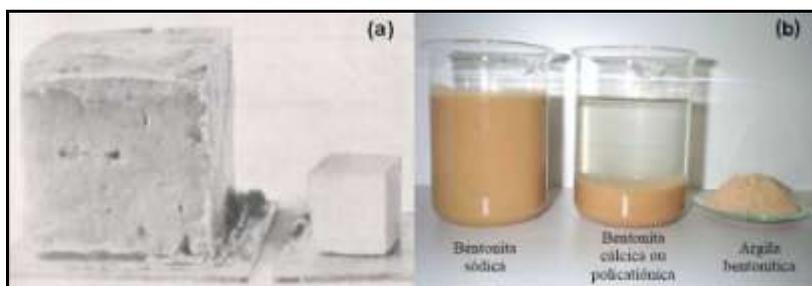


Figura 4 - Poder de Inchamento: (a) expansão da bentonita de Wyoming após adsorção de água, e (b) comparação de bentonitas sódicas e cálcicas/policatiônicas.

Fonte: (a) Extraído de (SOUZA SANTOS, 1975b, p.585) e (b) extraído de (AMORIM *et al.*, 2006).

O poder de inchamento é essencialmente importante em aplicações que requerem condições reológicas definidas, como no caso de aditivos para lamas de prospecção de petróleo e água, em aglomerantes para moldes de areia de fundição, e materiais de aterramento, cuja alta viscosidade relaciona-se ao grau de impermeabilização e vedação (ERDOĞAN e DEMIRCI, 1996).

Cada tipo de inchaço é controlado por uma espécie de força e, além da natureza do cátion trocável predominante, é influenciada por outras propriedades específicas do material como grau de pureza, área superficial, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares, bem como informações sobre o sistema, como quantidade e atividade do solvente em solução ou na atmosfera, temperatura, etc. (LAIRD, 2006). Estudos têm mostrado também a atuação de outros fatores sobre o inchaço, como o seu aumento em decorrência de substituições octaédricas de íons Mg^{2+} , e a sua redução mediante a presença de íons

de ferro na constituição estrutural do argilomineral montmorilonítico (FOSTER, 1954; BERGAYA *et al.*, 2006, p. 446).

Como forma de classificação, valores de inchamento inferiores a 2,0 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3,0 a 5,0 mL/g como inchamento “baixo”, de 6,0 a 8,0 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8,0 mL/g como inchamento “alto” (VALENZUELA DÍAZ, 1994, *apud* FERREIRA *et al.*, 2008).

A propriedade de inchamento em argilas montmoriloníticas não é somente importante no comportamento dos fluidos que forma, como também consiste de um parâmetro quantitativo de fácil mensuração capaz de determinar com precisão se uma bentonita é sódica. Além disso, o poder de expansão e delaminação das montmorilonitas sódicas também têm um papel fundamental no processo de troca catiônica.

Troca Catiônica

Os argilominerais possuem íons fixados em sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por outros íons presentes em uma solução circundante através de interações físico-químicas, sem que haja qualquer alteração estrutural no retículo cristalino (CAGLAR *et al.*, 2009).

Essa característica é chamada de capacidade de troca catiônica e consiste de uma difusão em duplo sentido, segundo o qual cada equivalente de um cátion adsorvido pelo argilomineral provoca a libertação de um equivalente de um cátion anteriormente “fixado”. O intercâmbio entre os íons não provoca modificações na estrutura do argilomineral, mas altera as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas de acordo com o íon adsorvido (GOMES, 1988, p.274; SOUZA SANTOS, 1975a, p.93; LORENZI, 2004).

A propriedade de troca iônica é de fundamental importância para efetivação de todos os processos que utilizam os cátions intercambiáveis e interplanares como espécies substituíveis por íons de determinado interesse. A síntese de argilas organofílicas, por exemplo, se dá pela substituição dos íons de sódio, cálcio e magnésio por cátions quaternários de amônio. O processo de ativação alcalina ocorre com a troca dos íons de cálcio e magnésio pelos de sódio. Da mesma forma, todos os métodos de adsorção e intercalação de cátions metálicos em montmorilonitas são baseados em processos de troca catiônica, uma vez que a propensão das montmorilonitas em sorver espécies catiônicas de uma solução é dada diretamente por ela (KAHR e MADSEN, 1995;

SOUZA SANTOS, 1975a, p.93; COSTA FILHO *et al.*, 2005).

Segundo BERGAYA *et al.* (2006, p.42), a troca de cátions do argilomineral pelos cátions de uma solução possui as seguintes características:

- Reversibilidade;
- Controle pela difusão (etapa limitante);
- Estequiometria;
- Seletividade entre os cátions (na maior parte das vezes).

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.

A natureza dos íons interplanares é também determinante no processo de troca catiônica, que é novamente favorecido pela presença de íons de sódio. Isto ocorre porque o Na^+ é o íon mais facilmente trocável (sendo inferior somente ao íon de lítio), visto que a força que o liga à superfície do argilomineral é menor devido ao seu alto poder de hidratação e baixa valência (GOMES, 1988, p.274). Com isto, as bentonitas sódicas proporcionam uma maior capacidade de troca iônica, uma vez que o sódio apresenta ligações mais fracas do que o cálcio e o magnésio, o que representa maior ocorrência de intercâmbio entre os cátions.

A capacidade de troca catiônica das argilas montmoriloníticas naturais é muito variável, podendo ocorrer dentro de uma faixa entre 40,0 e 150,0 meq/100g de argila (GOMES, 1988). Entretanto, estes valores costumam ser maiores que 80,0 meq/100g quando se trata de bentonitas compostas exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos (SOUZA SANTOS, 1975a, p.93).

Área Superficial

A área superficial total de uma argila é dada pela soma das superfícies externas e internas, quando existentes, das partículas constituintes (GOMES, 1988, p.252-253; BERGAYA *et al.*, 2006, p.8).

Argilas montmoriloníticas apresentam áreas superficiais da ordem de 150,0 a 800,0 m²/g, valores considerados elevados, que tem origem não somente nas pequenas dimensões de seus argilominerais constituintes (SMITH *et al.*, 1990), como também na presença concomitante de áreas externas, internas e de extremidades, como pode ser conferido na ilustração da Figura 5.

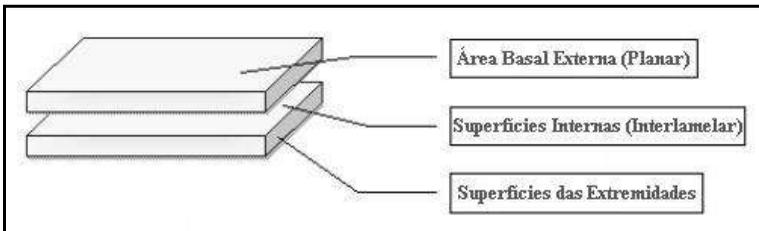


Figura 5 - Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos.

Fonte: Baseado em (BERGAYA *et al.*, 2006, p.8).

Esta propriedade é muito importante em processos cuja interação *sólido-fluido* dependa diretamente de tal parâmetro, como acontece em reações catalíticas, fabricação de revestimentos cerâmicos, branqueamento de óleos e processos adsorptivos em geral.

Argilominerais têm uma facilidade especial em modificar a sua superfície externa, e frequentemente também a interna, seja por processos de adsorção, troca catiônica, tratamentos mecano-químicos, entre outros (BERGAYA *et al.*, 2006, p.8). A ativação ácida costuma ser amplamente utilizada na indústria de beneficiamento de bentonitas para o aumento da área superficial. Todavia, este procedimento costuma ser aplicado somente a bentonitas cálcicas com propósitos de clareamento, uma vez que acarreta inevitavelmente na destruição do retículo cristalino dos argilominerais envolvidos (VALENZUELA DÍAZ e SOUZA SANTOS, 2001).

Por outro lado, a superfície específica de bentonitas também pode se mostrar sensível ao tratamento com álcalis, ainda que em grau muito menor. JOZEFACIUK e BOWANKO (2002) observaram, por exemplo, uma ligeira elevação nos valores de área superficial de bentonitas ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio.

3.3 PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO DE BENTONITAS

Bentonitas em estado natural são utilizadas em muitas aplicações industriais, mas quando são voltadas para usos mais tecnológicos, requerem propriedades mais constantes ou potencializadas.

O uso de argilas *in natura* em determinados processos se torna inviabilizado pelos seguintes fatores:

- Baixa concentração do argilomineral montmorilonítico, insuficiente para prover as bentonitas de suas propriedades mais importantes;
- Elevado conteúdo de impurezas, como argilominerais de outros grupos, minerais acessórios e substâncias orgânicas que alterem as propriedades da argila;
- Composições químicas e mineralógicas heterogêneas e inconstantes, impedindo a reprodutibilidade de suas características principais, tornando-as inaptas a aplicações mais específicas.

Para o aproveitamento das bentonitas naturais, etapas de beneficiamento que contornem tais limitações são muitas vezes necessárias. Estes tratamentos podem ser de natureza física ou química e objetivam, entre outras coisas:

- Produzir bentonitas com propriedades que atendam às especificações industriais, a partir de argilas naturais com baixo teor de montmorilonitas ou argilominerais esmectíticos;
- Transformar uma bentonita cálcica ou policatiônica em sódica, aumentando o seu conteúdo de íons de sódio interplanares;
- Desenvolver argilas modificadas a partir da troca catiônica por íons de interesse, para fornecer características inexistentes à argila natural e possibilitar novas aplicações.

O fluxograma representativo de uma unidade de beneficiamento de bentonitas está ilustrado na Figura 6, e segue normalmente a seguinte cadeia de processos: ao ser retirada da mina, a argila passa por uma etapa inicial de moagem, para cominuição dos grânulos. Os grãos são então postos em solução aquosa, sob agitação, para separação dos minerais associados dos argilominerais. A fração mais fina – correspondente à porção argilosa com maior teor do argilomineral desejado – é separada através de um processamento mecânico, como

uma hidrociclonação, sedimentação ou peneiramento a úmido.

Depois, a argila já pode ser submetida a um tratamento químico, em que a solução ativante é adicionada à suspensão aquosa sob agitação. Estes reagentes podem ser ácidos, alcalinos, orgânicos, etc., dependendo do objetivo que se tem para o produto final (VALENZUELA DÍAZ e SOUZA SANTOS, 2001). Após a reação, a suspensão pode ser filtrada e seca, e os sólidos destinados para aplicação esperada.

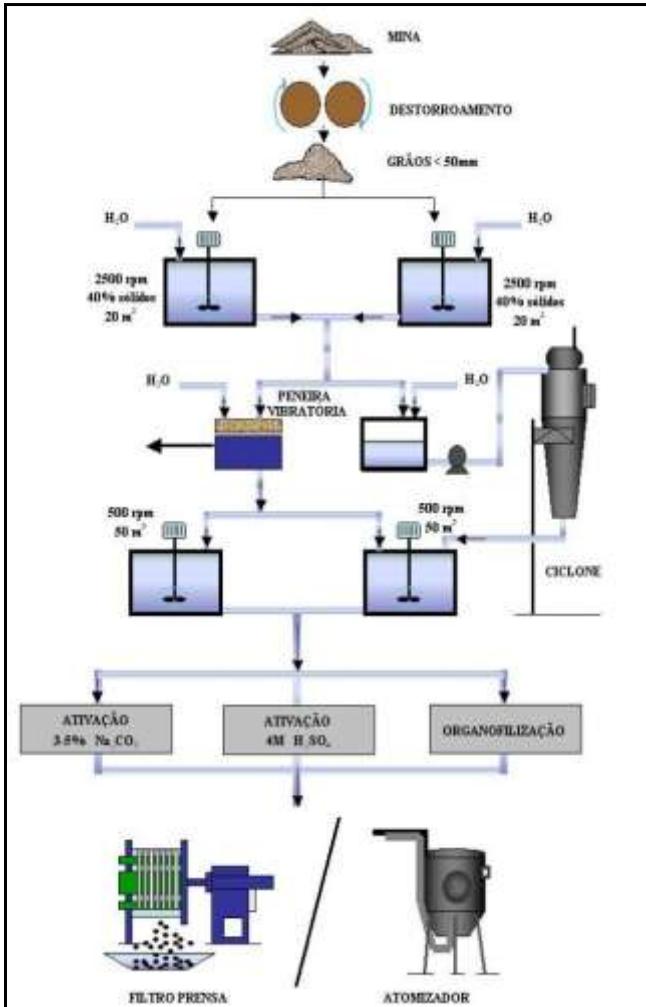


Figura 6 - Fluxograma de um processo de beneficiamento de bentonitas.
Fonte: Extraído de (FRAJNDLICH e RIELLA, 2006).

3.3.1 Processamentos Mecânicos

Bentonitas de alta qualidade são aquelas que contêm predominantemente montmorilonitas. Porém, é comum a coexistência com outros materiais constituintes, tais como argilominerais de outros grupos, como a illita, caulinita e clorita; minerais não-argilosos, como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos; além de matéria orgânica e outras impurezas. Muitas vezes, estes materiais indesejáveis encontram-se associados à estrutura da montmorilonita, interferindo em suas propriedades e causando um efeito muito adverso sobre a qualidade da argila (ERDOĞAN e DEMIRCI, 1996).

Minerais como os carbonatos, por exemplo, atuam como reservatórios de cátions multivalentes, interferindo negativamente no inchamento e na troca catiônica das argilas em que participam. Por outro lado, cristais de quartzo e feldspato podem se localizar entre os tactóides, agindo como agentes cimentantes na formação de aglomerados. Quanto maior a fração de partículas grosseiras, menor será a dispersão de tais partículas em sistemas aquosos, o que representa uma baixa separação das lamelas, e conseqüentemente, um menor poder de inchamento e de troca iônica (BERGAYA *et al.*, 2006, p.127-128).

Alguns tratamentos de natureza mecânica podem auxiliar no beneficiamento de argilas de qualidade inferior, de modo a reduzir a quantidade de materiais indesejáveis e propiciar o melhoramento de sua atuação em processos tecnológicos. O método mais simples de processamento mecânico refere-se ao peneiramento a seco para remoção das frações mais grosseiras.

Estudos preliminares realizados com a bentonita do município de Quatro Barras demonstraram que uma separação granulométrica em malhas acima de 325 mesh gera um material argiloso bastante homogêneo, Figura 7(c,d), contendo basicamente os argilominerais montmoriloníticos e caulíníticos, provendo a retirada de todos os minerais acessórios. Porém, a um rendimento significativamente maior, pode-se optar pelo corte em malha 200 mesh, que produz um material com 50% a menos de quartzo, Figura 7(b), e que apresenta propriedades físico-químicas consideravelmente melhores do que as porções passantes em malha 100 mesh, Figura 7(a), constituídas por um material bastante granulado composto predominantemente por carbonatos e quartzo (FRAJNDLICH e RIELLA, 2006). Estes resultados foram confirmados em estudo posterior, cujas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas obtidas por peneiramento à úmido em malha 200 mesh foram ligeiramente superiores às apresentadas pela amostras

in natura (ROSÁRIO *et al.*, 2011).

Do mesmo modo, RODRIGUES *et al.* (2004) obtiveram uma ligeira melhora na captação de íons de chumbo na bentonita nacional do município de Boa Vista, Paraíba, a partir de frações mais finas retidas entre as malhas 65 e 100 mesh, lembrando que os bons resultados obtidos a partir de malhas maiores deve-se provavelmente à superior qualidade desta argila *in natura*.



Figura 7 - Amostras da bentonita do município de Quatro Barras submetidas ao peneiramento em malhas:

(a) 100 mesh; (b) 200 mesh; (c) 325 mesh e (d) 400 mesh.

HASSAN e ABDEL-KHALEK (1998) trabalharam com a bentonita egípcia da localidade de Abu-Zeneima, que tinha como características possuir uma baixa concentração de esmectita, um alto nível de impurezas e composição inconsistente, o que fazia com que as suas propriedades plásticas, reológicas e de hidratação fossem inferiores às das bentonitas comerciais padrão. Os autores conseguiram uma remoção bastante significativa de quartzo e calcita através do beneficiamento por atrição em uma célula de flotação (para desintegrar os argilominerais esmectíticos de seus minerais associados indesejáveis) seguida de uma classificação em hidrociclone, em que a fração

sobrenadante rica em esmectitas é separada do sedimentado contaminado pelas impurezas. Este estudo concluiu que os métodos de beneficiamento realizados antes de processos de ativação (alcalinas ou ácidas) proporcionam melhores resultados tecnológicos, além de promoverem maior economia no tratamento posterior da argila.

Grande parte das pesquisas atuais utilizam processos de sedimentação para separação da fração montmorilonítica, seja para melhorar as condições de ativação alcalina através da purificação da argila precursora, como mesmo após a própria ativação para seleção do produto já ativado (YILDIZ *et al.*, 1999b). O fracionamento de argilominerais por meio de sedimentação gravimétrica também é amplamente utilizado para uma caracterização de argilas mais correta, sem a interferência dos minerais associados.

O processo de sedimentação permite a classificação granulométrica das frações argilosas baseada na Lei de Stokes, descrita pela Equação (1), que descreve um sistema em que uma partícula esférica cai sob a influência da gravidade em um meio viscoso, atingindo uma velocidade constante, de acomodação.

$$V = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_p - \rho_m)g}{18\eta} D_p^2 \quad (1)$$

Em que:

V = velocidade de queda da partícula (m/s);

h = distância percorrida pela partícula (m);

t = tempo necessário para percorrer a distância h (s);

g = aceleração da gravidade (m/s^2);

D_p = diâmetro da partícula (m);

ρ_p = peso específico da substância constituinte da partícula (kg/m^3);

ρ_m = peso específico do meio dispersante (kg/m^3); e

η = viscosidade do meio dispersante ($kg/m.s$).

Usando a água como meio dispersante, com viscosidade e peso específico constantes em temperaturas fixas – por exemplo, $\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$ e $\rho_m = 998 \text{ kg/m}^3$ a 20°C – e conhecendo os pesos específicos da argila e da água, a velocidade é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação, pode-se definir o tempo necessário para uma partícula de determinado

diâmetro esférico equivalente percorrer uma distância pela atuação da gravidade (GOMES, 1988, p.254-255; BERGAYA *et al.*, 2006, p.155-156). Para isto, pode-se reescrever a Equação (1) em função do tempo, para se obter a Equação (2):

$$t = \frac{18\eta}{(\rho_p - \rho_m)g} \frac{h}{D_p^2} \quad (2)$$

Considerando-se, por exemplo, uma partícula de quartzo com diâmetro de 20 μm e peso específico de $2,65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, a Equação de Stokes determinará que o mineral levará cerca de 4 minutos e 38 segundos para percorrer uma altura de 10 cm.

Deve-se destacar, no entanto, que as partículas argilosas não obedecem perfeitamente à Lei de Stokes, por não apresentarem partículas totalmente esféricas (no caso das montmorilonitas, isso é ainda mais agravado devido à formação estrutural em placas de diâmetro muito extenso e de espessura muito delgada). Além disso, a queda não é perfeitamente livre, porque sofre a influência de outras forças. Desta forma, os valores obtidos através da Lei de Stokes são apenas aproximações utilizadas para estimar os tempos de sedimentação das partículas de interesse.

Considerando-se que a melhor forma de beneficiar mecanicamente as argilas bentoníticas é em via úmida, etapas de separação sólido-líquida devem ser estudadas. Em escala laboratorial, utiliza-se normalmente a filtração à vácuo, porém, esta técnica pode não apresentar boa eficiência em níveis industriais, e o uso de outros equipamentos como centrífuga, filtro prensa e atomizadores devem ser considerados, Figura 8.



Figura 8 - Sistemas de separação sólido-líquido: (a) centrifugação; (b) produto da centrifugação; (c) atomização; (d) produto da atomização.

3.3.2 Ativação Alcalina

Montmorilonitas com maior conteúdo de Na^+ interplanar são as que compõem as argilas de maior valor comercial, de modo que se um país possui somente reservas de bentonitas não-sódicas, é de interesse desenvolver processos que permitam transformá-las, em condições econômicas, em argilas sódicas.

No Brasil, a produção de bentonita concentra-se nas formas cálcicas e policatiônicas, carecendo deste tipo de argila em sua forma sódica, uma vez que “não há atualmente reservas significativas deste bem mineral” (LUZ e LINS, 2005). Para suprir a demanda por bentonitas sódicas destinadas a aplicações mais específicas, são estudados processos de ativação alcalina das bentonitas nacionais para o aumento de seu teor sódico. Em países como o Brasil, estes tratamentos muitas vezes poupam uma importação custosa de argilas estrangeiras, o que é economicamente vantajoso e garante a demanda cada vez mais crescente por bentonita beneficiada. Somente em 2007, houve um

aumento do consumo destas argilas em 32,2%, sendo que 3.274 toneladas de bentonita ativada foram importadas naquele ano (REZENDE, 2008). Além disso, as argilas ativadas agregam valor ainda maior quando aplicadas para produtos mais especializados, como catalisadores e adsorventes.

Os processos de ativação alcalina se baseiam em reações de dupla troca simples e reversíveis entre os íons interplanares dos argilominerais esmectíticos e os íons Na^+ presentes na solução salina (RADOJEVIĆ e MITROVIĆ, 2007). Este processo é estequiométrico, ou seja, os íons hidratados semimóveis do sólido cristalino são permutados, equivalentemente, pelos íons de sódio dissociados da solução circundante. Na utilização do carbonato de sódio como reagente, por exemplo, o cátion Ca^{2+} interplanar é hidratado e substitui o Na^+ do reagente, formando um carbonato insolúvel, ao passo que o sódio o substitui como cátion trocável interlaminar (SOUZA SANTOS, 1975b, p.592).

A formação de bentonita sódica deve conferir à argila original a capacidade de “inchar” em água, além da maximização de outras propriedades importantes do ponto de vista industrial. De um modo geral, as pesquisas na área mostram que a ativação de bentonitas com álcalis pode propiciar macro e micro-transformações que aumentam, além do inchamento, propriedades como a capacidade de troca catiônica, viscosidade, tixotropia e área superficial (HASSAN e ABDEL-KHALEK, 1998; JOZEFACIUK e BOWANKO, 2002; YILDIZ *et al.*, 1999a; YILDIZ *et al.*, 1999b; VLASOVA *et al.*, 2007).

VLASOVA *et al.* (2007) reportaram que o tratamento com álcalis (no caso, com hidróxido de sódio) pode provocar a dissolução de agregados primários, como o quartzo, a gibsita e a cristobalita, além da saturação da fase esmectítica com cátions de sódio.

O estudo realizado sobre a bentonita egípcia de Abu-Zeneima, todavia, mostrou a importância de um tratamento prévio sobre argilas consideradas de qualidade inferior. Foi demonstrado que, ao aumentar o teor de argilominerais esmectíticos na amostra sujeita a ativação, o consumo de reagentes é menor, o que representa uma diminuição no custo final da bentonita beneficiada. Além disso, alcançaram melhores resultados de inchamento e viscosidade, superando com facilidade as especificações das propriedades para fluidos de perfuração (HASSAN e ABDEL-KHALEK, 1998).

Os estudos acadêmicos sobre ativação alcalina normalmente desenvolvem o procedimento experimental a partir da troca de cátions em via úmida. No Brasil, contudo, as bentonitas policatiônicas e cálcicas

são ativadas convencionalmente através da pulverização de uma solução de carbonato de sódio sobre um lote de bentonita seca, transformando-as apenas parcialmente em bentonitas sódicas, mas cuja metodologia não favorece a ocorrência do intercâmbio iônico.

3.4 MATERIAIS ANTIMICROBIANOS

De modo geral, os materiais antimicrobianos são compostos que possuem a habilidade de inibir o crescimento ou matar determinados microorganismos. 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.

Com relação à saúde pública, em especial, muitos recursos podem ser economizados quando prioriza-se uma atuação preventiva e de controle. Neste contexto, a utilização de produtos antimicrobianos eficientes, que visam evitar contaminações causadas por fungos, bactérias e outros microorganismos de diferentes espécies podem ser de grande valia.

Bactérias e fungos têm provocado epidemias durante toda a história de vida do homem, de modo que os agentes microbicidas já são conhecidos e utilizados há séculos, especialmente no que se refere ao tratamento de água, conservação de gêneros alimentícios e produtos farmacêuticos. As formas de se combater a atuação destes microorganismos consistia desde a utilização de jarros de prata e de cobre para o armazenamento de água, até a utilização de vinagre, vinho ou cloreto de mercúrio na limpeza de ferimentos (HUGO, 1991).

Porém, foi somente na metade do século XIX que se descobriu o papel dos microorganismos sobre uma variedade de doenças infecciosas que vinham assolando a humanidade desde os tempos mais antigos. O primeiro agente antimicrobiano do mundo foi o *salvarsan*, um remédio para sífilis sintetizado por Ehrlich em 1910. Em 1935, sulfonamidas foram desenvolvidas por Domagk e outros pesquisadores, mas estas drogas eram constituídas por compostos sintéticos e tinham limitações em termos de segurança e eficácia. Só em 1928 que Fleming descobriu a penicilina, observando que o crescimento da bactéria *Staphylococcus aureus* era inibido nas regiões ao redor de um bolor azulado (que correspondia a um fungo do gênero *Penicillium*) em placas de cultura. A

penicilina começou a ser usada nos anos 40, e tornou-se uma das principais salvadoras de vidas na Segunda Guerra Mundial (SAGA e YAMAGUCHI, 2009). Durante as duas décadas seguintes, novas classes de antimicrobianos foram sendo desenvolvidas, cada vez com um espectro antimicrobiano mais amplo e de maior atividade.

No entanto, o uso demasiado de antibióticos e compostos antimicrobianos comuns, que deve resultar somente na eliminação dos microorganismos presentes em um sistema, pode também significar uma seleção indesejável que acaba por favorecer a permanência dos organismos mais resistentes aos agentes em questão. Com o surgimento de cepas bacterianas e fúngicas que oferecem resistência aos microbicidas habituais, tornando-os obsoletos e ineficazes, tem-se intensificado a busca por novos materiais com potencial antimicrobiano (ÖZDEMİR *et al.*, 2010).

O tipo de atuação antimicrobiana de um material sobre os microorganismos distingue-se entre um efeito letal ou simplesmente inibitório, podendo ser classificado desta forma como bactericida ou bacteriostático (ANTUNES *et al.*, 2006, p. 251). Denominam-se bacteriostáticos os agentes que detêm o crescimento e a reprodução dos microorganismos, impedindo desta forma a sua proliferação, mas sem provocar morte imediata. Materiais bactericidas, por sua vez, são aqueles que provocam danos irreversíveis às células, gerando alterações incompatíveis com a sobrevivência do microorganismo. Um material pode apresentar um comportamento totalmente bactericida, ou totalmente bacteriostático, ou ainda exibir ambos simultaneamente. A forma de ação mais adequada nem sempre é tão óbvia quanto parece, uma vez que pode ser bastante variável de acordo com o microorganismo sobre o qual está atuando. Isto significa que um agente que é bacteriostático para um organismo pode ser bactericida para outro organismo, ou ainda, para outra cepa do mesmo (FINBERG *et al.*, 2004).

A necessidade apresentada pelas indústrias no desenvolvimento de produtos com ação biocida, inibindo ou conduzindo à morte de colônias de determinados microorganismos, 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, ao invés do combate apenas às possíveis infecções ocorridas já após o contato com os microorganismos.

Com isto, as inúmeras atividades de pesquisa que se seguiram desde então têm proporcionado o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais, denominados materiais antimicrobianos. Tais

propriedades podem ser agregadas durante a sua produção, envolvendo técnicas específicas e formulações adequadas que forneçam a ação biocida, mas que, ao mesmo tempo, não comprometam as propriedades intrínsecas dos materiais, como as suas características mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas e outras.

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).

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. Nesta função, as principais características que se esperam destes materiais são: tempo prolongado de atuação, estabilidade química e térmica, segurança, efetividade sobre um amplo espectro de bactérias e fungos, e fácil manufatura e processamento (HU, 2000, *apud* LI *et al.*, 2002). Os carregadores inorgânicos mais comuns incluem as argilas, zeólitas, vidros, fosfatos e carvão ativado.

3.4.1 Bentonitas Tratadas com Íons Metálicos

Bentonitas antimicrobianas são argilas que contêm substâncias de atividade microbicida (na maior parte das vezes, íons metálicos) intercalados entre as suas camadas estruturais ou adsorvidos em sua superfície. As pesquisas de adsorção de compostos metálicos em bentonitas tiveram origem já na década de 50, mas os estudos voltados à ação microbiológica destes compósitos tiveram início apenas com os trabalhos de Ohashi e colaboradores a partir de 1991 (OHASHI e OYA, 1992).

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). Ao mesmo tempo, a sua estrutura

laminar permite um maior controle na estabilização, dessorção e liberação dos íons fixados em seu meio interplanar (PRAUS *et al.*, 2008; MATSUMURA *et al.*, 2003).

Outro aspecto positivo na utilização de montmorilonitas tratadas com íons metálicos é adsorção e fixação de bactérias em sua superfície. Além de interferir no estado de agregação das células bacterianas em suspensão (LAHAV e EHRLICH, 1962), os materiais inorgânicos saturados por cátions metálicos também provocam a adsorção das bactérias da solução e imobilização em suas superfícies, cuja afinidade se dá pela carga negativa das paredes celulares das bactérias, devido a grupos funcionais como os carboxilatos ($R-COO^-$) presentes nas lipoproteínas da membrana (ZHAO *et al.*, 2006). MATSUMURA *et al.* (2003) observaram inclusive que nas suspensões compostas apenas pelo composto de zeólita e prata, sem a presença de células de *E. coli*, nenhuma quantidade de prata foi detectada por absorção atômica, mesmo com a permanência de alta atividade bacterida. Com isto, sugeriram que os íons de prata são liberados pela matriz inorgânica em solução somente quando as células bacterianas estão presentes.

Dentre os principais íons metálicos que apresentam atividade bactericida estão o Ag^+ , o Cu^{2+} e o Zn^{2+} (LI *et al.*, 2002). As maiores desvantagens em relação ao uso da prata são o custo de seus reagentes e a sua alta reatividade (LI *et al.*, 2002; ÖZDEMIR *et al.*, 2010). Em compensação, é a espécie metálica mais utilizada para este fim porque é muito efetiva na ação contra bactérias e age sob concentrações muito baixas (LI *et al.*, 2002). TOP e ÜLKÜ (2004), por exemplo, obtiveram uma troca entre a prata e uma zeólita favorável sob todas as faixas de concentração utilizadas, o que ocorreu apenas parcialmente e sob uma estreita faixa de concentração com o zinco e o cobre. Além disso, de acordo com a teoria de Eisenmann, uma elevada razão Si/Al gera baixos campos aniônicos, o que leva as argilas a apresentarem uma melhor seletividade para cátions de menor carga, como a prata (LANGELLA *et al.*, 2000, *apud* TOP e ÜLKÜ, 2004). E finalmente, a ação antimicrobiana da prata se mostrou mais rápida e eficaz do que os outros íons metálicos (ZHAO *et al.*, 2006).

A estabilidade dos compostos de prata em água também funciona como um mecanismo natural de liberação controlada, uma vez que os íons presentes na superfície destes materiais são difundidos para o meio aquoso em quantidades altas o suficiente para atuar sobre os microorganismos, porém muito baixas para alterar as propriedades físico-químicas dos materiais que formam ou para apresentar toxicidade sobre organismos multicelulares (MATSUMURA *et al.*, 2003).

Dois tipos de reação são necessários para explicar a adsorção iônica da prata em superfícies de argilas: 1) um mecanismo de troca catiônica que ocorre nos planos interlamelares e basais, originada da carga estrutural negativa criada pelas substituições isomórficas na rede; e 2) uma sorção específica e pH-dependente nas bordas da partícula, em que a carga superficial depende de parâmetros físico-químicos da solução (pH, força iônica) que controlam o estado de protonação da superfície da argila (AYARI *et al.*, 2007).

A adsorção da prata por meio de trocas iônicas em argilominerais montmoriloníticos ocorre em função da natureza dos íons interlamelares, e é favorecida pela predominância de íons de sódio, uma vez que os íons Ag^+ e Na^+ são ambos monovalentes e apresentam isomorfismo iônico, o que facilita o intercâmbio entre eles (ANGIOLETTO, 2003). Com isto, a utilização de bentonitas sódicas é mais adequada em processos de intercalação da prata.

Quanto às ligações externas, tem-se que a adsorção de íons metálicos decresce com a diminuição do pH, porque os grupos aluminol e silanol² estão mais protonados e, conseqüentemente, se tornam menos disponíveis para reter os metais. Este efeito pode ser mais evidenciado para íons de maior raio iônico, da ordem de $1,0 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Ag}^+} = 1,26 \text{ \AA}$) e de menor densidade de carga, uma vez que as reações de superfície são também influenciadas pelas interações eletrostáticas entre a carga superficial e os íons dissolvidos. Desta forma, eles são mais afetados pela protonação de grupos superficiais, o que determina a redução dos sítios de adsorção nas argilas (ABOLLINO *et al.*, 2003).

A ligação dos íons Ag^+ na superfície de uma montmorilonita ocorre de acordo com o ilustrado pela Figura 9. Os átomos de oxigênio que formam a base do tetraedro de sílica do argilomineral carregam uma carga parcial negativa oriunda das substituições isomórficas no octaedro. Desta forma, podem agir como um ponto de fixação dos cátions adicionados de prata, que formam cachos com até 3 íons, coordenados à formação triangular dos átomos de oxigênios existentes nas bordas da camada (KELLER-BESREST *et al.*, 1994).

A atuação da prata aderida no argilomineral sobre os microorganismos ainda não é totalmente conhecida. Entretanto, de acordo com MATSUMURA *et al.* (2003), dois possíveis processos sucessivos devem estar envolvidos em sua ação: 1) as células bacterianas que entram em contato com o material capturam os íons de

² Grupos Aluminol e Silanol: grupos OH^- situados às superfícies dos argilominerais que se ligam através de coordenação com o Al e com a Si, respectivamente.

prata, que inibem diversas funções na célula, danificando-as; e 2) geram-se espécies oxigenadas reativas, que são produzidas possivelmente através da inibição de uma enzima respiratória pelo íon de prata, que passa a atacar a sua própria célula. Segundo FENG *et al.* (2000), o íon de prata também pode interagir com o próprio DNA celular, resultando no aumento da dimerização da pirimidina pela reação fotodinâmica e, possivelmente, no impedimento de sua replicação.

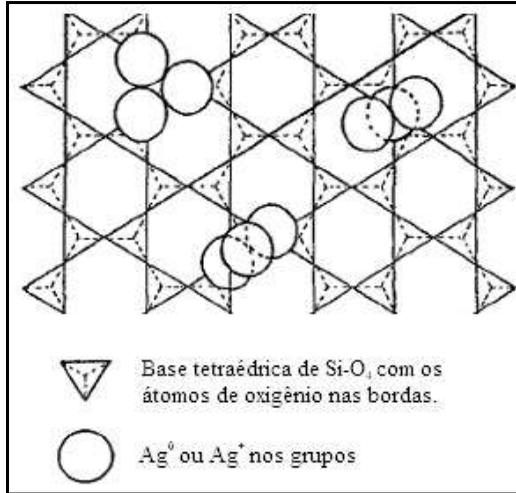


Figura 9 - Ligação da prata (iônica ou metálica) na superfície do argilomineral.
 Fonte: Adaptado de (KELLER-BESREST *et al.*, 1994).

3.4.2 Aplicações para as Ag-Bentonitas

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 (ANGIOLETTO, 2003); filtros para o tratamento de água (LORENZI, 2004); embalagens ativas para acondicionamento e preservação de alimentos (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2004); na desinfecção de suprimentos médicos, como em cateteres urinários (THOMÉ, 2007); e no tratamento de infecções, em bandagens para queimaduras (KELLER-BESREST *et al.*, 1994).

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).

As bentonitas também são muito utilizadas como aditivos para rações animais (HU e XIA, 2006). Porém, ainda não existem trabalhos que propõem a utilização de bentonitas tratadas com prata (ou qualquer outro íon oligodinâmico) como aditivo para as rações, de modo que se possa desfrutar de uma ação conjunta de inibição aos microorganismos, associada à captura de substâncias tóxicas por elas produzidas, como é o caso das micotoxinas.

Insumo para Rações Animais

A ocorrência de microorganismos em rações animais é responsável por uma série de enfermidades em animais de corte e de criação, como gados, suínos, aves e cavalos. A bactéria *Escherichia coli* causa diarreia em porcos neonatais e desmamados, considerada uma das doenças mais comuns nestes animais e, cujo uso indiscriminado de antibióticos comuns tem provocado o surgimento de bactérias resistentes e, concomitantemente, a busca por novos agentes antibacterianos que venham a substituir os habituais em aditivos para ração (HU e XIA, 2006). Da mesma forma, a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* tem sido responsável por infecções em vários mamíferos, produzindo manifestações como pneumonia e problemas reprodutivos, e surtos septicêmicos em aves (LAZZARRI *et al.*, 2001). O principal agravante neste caso é que a *P. aeruginosa* frequentemente apresenta um amplo espectro de resistência a diferentes classes de agentes antimicrobianos (FUENTEFRÍA *et al.*, 2008), o que faz com que a busca por novos tipos de agentes seja intensificada.

Entretanto, o maior problema econômico na produção de animais, especialmente aves e suínos, concernente à presença de microorganismos em rações ainda se refere à formação das micotoxinas. Micotoxinas são contaminantes tóxicos presentes em alimentos e rações derivados do crescimento de fungos. Representam um sério desafio à segurança alimentar por provocarem sérios danos à produção de alimentos e, principalmente, à saúde humana e animal. Foram identificadas primeiramente em 1960, através do reconhecimento da aflatoxina como causadora de doenças em perus (BLOUNT, 1961, *apud*

LOPES *et al.*, 2006). Desde então, mais de 200 outras micotoxinas já foram identificadas.

Entre os fatores mais contributivos à contaminação de grãos e rações por micotoxinas estão: a umidade, fatores climáticos adversos (períodos de seca ou umidade prolongados), danos mecânicos ao grão e competição entre diferentes linhagens de fungos. Os grãos podem ser contaminados antes ou após a colheita, tanto pelo crescimento patogênico de fungos nas plantas de origem, como também saprofiticamente durante o seu armazenamento em silos (HUWIG *et al.*, 2001).

As micotoxinas compreendem um grupo de centenas de compostos tóxicos quimicamente diferentes, onde os mais preocupantes quanto à toxicidade e ocorrência são as aflatoxinas (produzidas pelos fungos *Aspergillus flavus* e *Aspergillus parasiticus*), ocratoxinas A, tricotecinas, zearalenonas e fumonisinas (as duas últimas produzidas por fungos do gênero *Fusarium*) (LOPES *et al.*, 2006; HUWIG *et al.*, 2001).

O consumo de uma dieta contaminada por micotoxinas pode induzir uma série de efeitos nocivos ao organismo dos animais infectados, caracterizando um quadro de sintomas denominado de micotoxicose, exibida na forma de doenças crônicas teratogênicas³, carcinogênicas (principalmente nos rins e fígado, como mostrado na Figura 10), estrogênicas ou de impacto imunossupressivo. Além disso, pode levar a outras conseqüências como: recusa por comida, conversão pobre de nutrientes, ganho de peso corporal diminuída, maior incidência de doenças oportunistas, e interferência com as capacidades reprodutivas, representando uma menor produtividade na produção de animais e um grande estorvo econômico para tais segmentos (HUWIG *et al.*, 2001).

Para contornar o problema com as micotoxinas, diversos métodos têm sido desenvolvidos e aplicados. Segundo o artigo “Micotoxinas” do *Feeding Times* (1999), o mais comum ainda é a diluição da ração contaminada com a ração limpa, o que não elimina o fungo ativo, apenas diminui a sua atuação. Em alguns países, tal prática tem sido proibida por lei. Alguns engenheiros também têm proposto a utilização de mecanismos de lavagem e separação dos grãos, aproveitando da diferença de densidade entre eles (os que apresentam mofo normalmente são menos densos do que os normais). De tratamentos químicos, os mais usuais são os que utilizam peróxidos, ozônio, cloro, amônia e outros compostos destrutivos a micotoxinas. Entretanto, algumas dessas

³Teratogenia: formação de anomalias durante o desenvolvimento embrionário ou fetal.

substâncias também podem destruir nutrientes, diminuir a palatabilidade do alimento ou ainda produzir metabólitos tóxicos secundários.

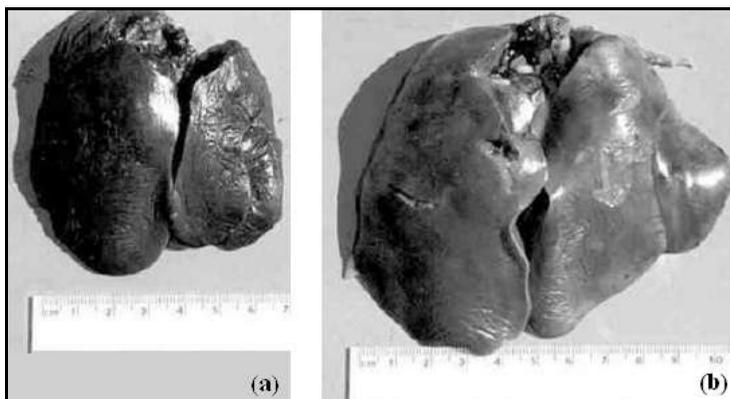


Figura 10 - Fígados representativos de frangos de corte: (a) normal; (b) dieta com adição de aflatoxina B₁.

Fonte: Extraído de (MIAZZO *et al.*, 2005).

A forma mais prática e segura para tratar alimentos contaminados por micotoxinas é através do uso de agentes de ligação. Na fábrica de rações, os agentes ligantes podem ser adicionados diretamente às rações pelo sistema de adição de micro ingredientes, sem a necessidade de qualquer aferição ou sistema de aplicação especial.

Como apresentado em tópicos anteriores, as bentonitas possuem uma alta superfície específica e, conseqüentemente, um alto poder de adsorção. Com isto, elas permitem a ligação de micotoxinas em suas superfícies, acoplando-as em seus meios interplanares, o que faz desta argila uma excelente opção para adsorventes de micotoxinas na forma de aditivos para ração animal (SANTURIO *et al.*, 1999; HUWIG *et al.*, 2001; LOPES *et al.*, 2006). A ração aditivada com bentonita sódica atua como um seqüestrante de micotoxinas, fazendo com que o animal que a ingerir não tenha a micotoxina absorvida pelo seu trato gastrointestinal, sendo esta excretada pelas fezes do animal. No ano de 2007, o uso em rações animais já representou 11,6% do consumo total de bentonita ativada no Brasil (REZENDE, 2008).

Bentonitas sódicas tem mostrado uma boa afinidade com aflatoxinas B₁, formando um complexo estável em diferentes variações de temperaturas e pH. SANTURIO *et al.* (1999) observaram uma melhora de 31,3% no ganho de peso de aves tratadas com bentonita sódica, além de uma melhora na eficiência de produtividade em 40,1%,

sem efeitos adversos causados pela bentonita. Da mesma forma, dietas com adição de 0,5% de montmorilonitas sódicas mostraram redução efetiva da absorção de aflatoxinas por frangos de corte (BATINA, 2005). Contudo, a presença de fumonisina combinada à intoxicação por aflatoxinas reduziu a habilidade da bentonita sódica em diminuir a sua toxicidade (MIAZZO *et al.*, 2005), requerendo mais estudos sobre outras variações de micotoxinas. Para micotoxinas como a zearalenona, por exemplo, uma montmorilonita modificada quimicamente apresentou uma boa capacidade de ligação (LEMKE *et al.*, 1998, *apud* HUWIG *et al.*, 2001). Já a atuação sobre fumonisinas só obteve resultados satisfatórios com a utilização de carvão ativado como adsorvente (GALVANO *et al.*, 1997, *apud* HUWIG *et al.*, 2001), não apresentando suscetibilidade a argilas bentoníticas (MIAZZO *et al.*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas na síntese da bentonita antimicrobiana. São dadas informações sobre os materiais utilizados e sobre as técnicas analíticas aplicadas para caracterizar a argila natural e as amostras modificadas.

4.1 MATERIAIS

Neste projeto, foram utilizadas amostras de argila bentonítica da região de Quatro Barras (PR), que contém a maior porção das reservas medidas de bentonita do Brasil (correspondente a 38,6% do total) e, no entanto, é a menos explorada comercialmente, produzindo apenas 0,2% de toda a bentonita bruta brasileira (REZENDE, 2008).

A argila foi concedida pela empresa Bentonita do Paraná Mineração LTDA, cuja frente de lavra e localização da jazida podem ser conferidas respectivamente nas Figuras 11 e 12. Na empresa, o minério é apenas seco em forno rotativo com aquecimento indireto e moído em moinho martelo, não passando posteriormente por nenhum processo de beneficiamento.



Figura 11 - Frente de lavra da bentonita do município de Quatro Barras.

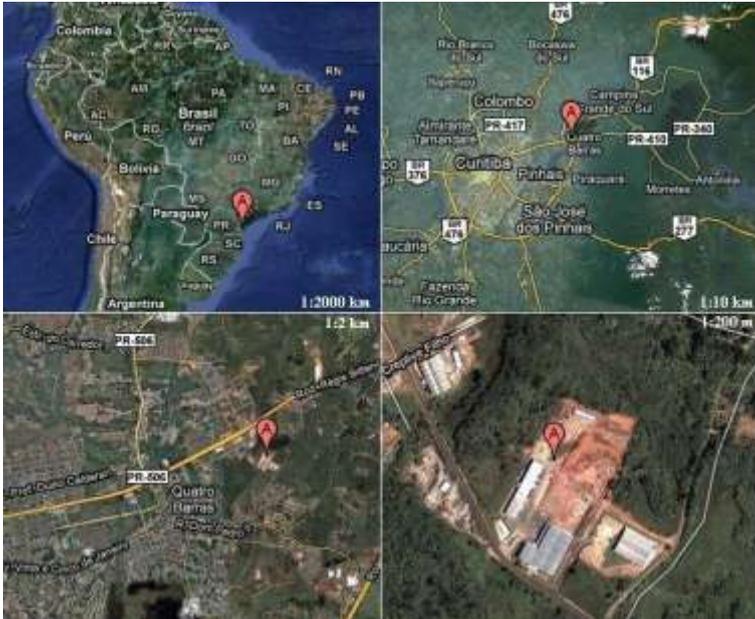


Figura 12 - Localização da reserva e empresa Bentonita do Paraná Mineração LTDA.

Fonte: Extraído de <http://maps.google.com.br>, acesso em 10 de agosto de 2010.

Uma análise preliminar da bentonita de Quatro Barras foi realizada, e as principais propriedades físico-químicas da argila *in natura* constam na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da bentonita de Quatro Barras.

PARÂMETROS	VALORES
<i>pH</i>	5,6
<i>Densidade Aparente de Sólidos</i>	0,81 g/cm ³
<i>Umidade</i>	7,1%
DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	VALORES
<i>10% das partículas abaixo de</i>	0,77 μ m
<i>50% das partículas abaixo de</i>	2,63 μ m
<i>90% das partículas abaixo de</i>	9,66 μ m
<i>100% das partículas abaixo de</i>	23,0 μ m

Fonte: Extraído de (FRAJNDLICH e RIELLA, 2006).

O relatório também indicou uma grande quantidade de quartzo livre presente na bentonita (até 30%), com apenas cerca de 40% de argilominerais montmoriloníticos. A fórmula teórica da montmorilonita foi identificada por difração de raios-X e definida como: $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Foram escolhidos dois reagentes para a ativação alcalina da bentonita. Primeiramente, o *carbonato de sódio* [Na_2CO_3], por ser a substância mais tradicionalmente utilizada para este tipo de ativação, por satisfazer as condições de pH para bentonitas sódicas (entre 8,0 e 10,0), ser um dos mais baratos e apresentar as melhores alterações da viscosidade e tixotropia das suspensões argilosas (SOUZA SANTOS, 1975b, p.600). O outro reagente utilizado foi o *hidróxido de sódio* [NaOH], que mostrou resultados muito promissores em testes preliminares concernente à capacidade de inchamento, sendo por este motivo selecionado como uma opção para este tratamento.

Para a intercalação da prata iônica foi utilizado o nitrato de prata [AgNO_3], que é um dos compostos mais solúveis em água e o mais empregado na intercalação de íons de prata em bentonitas.

O azul de metileno [$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}(3\text{H}_2\text{O})$] foi utilizado como adsorbato nos ensaios de determinação da capacidade de troca de cátions das argilas. O ácido clorídrico [HCl] e o ácido sulfúrico [H_2SO_4] foram utilizados respectivamente como aporte para o teste de precipitação da prata em excesso e para o ajuste do pH da argila no ensaio de CTC.

Todos os reagentes usados nos experimentos deste trabalho são de grau analítico e de pureza superior a 95%, marcas VETEC e QUIMIS.

Os microorganismos utilizados nos ensaios microbiológicos foram *Escherichia coli* (ATCC⁴ 25.922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25.923), selecionadas por serem bactérias patogênicas comuns e representarem os tipos Gram-negativos e Gram-positivos, respectivamente.

4.2 MÉTODOS

As etapas de beneficiamento realizadas de acordo com os objetivos do trabalho estão descritas na Figura 13. A bentonita, inicialmente *in natura*, é submetida a um beneficiamento mecânico por atrição seguido de um processo de separação, que pode consistir de

⁴ ATCC: American Type Culture Collection

peneiramento à úmido ou sedimentação gravimétrica. As amostras mecanicamente tratadas passam então por um processo de ativação alcalina, por meio de uma reação com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. Por fim, as amostras sódico-ativadas são levadas a um processo de intercalação da prata, através de reação com nitrato de prata, para obtenção das argilas antimicrobianas.

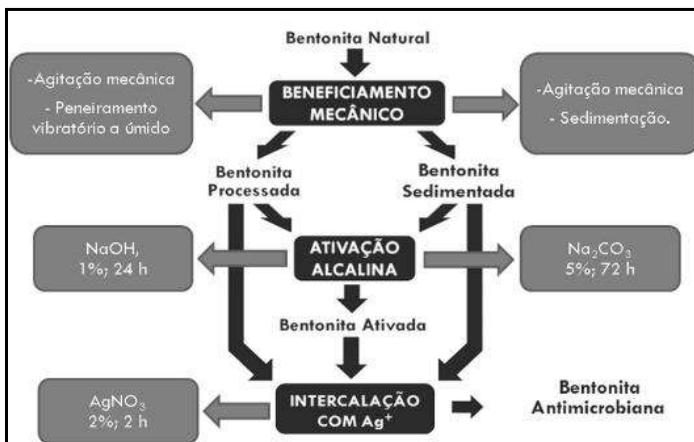


Figura 13 - Organograma das etapas de beneficiamento da argila natural.

4.2.1 Atrição e Peneiramento à Úmido

A bentonita é constituída por muitos minerais associados e impurezas que prejudicam a sua qualidade, e muitas vezes conduzem à supressão das propriedades esperadas da montmorilonita. Para reduzir a quantidade de minerais inertes indesejáveis, tais como a sílica livre (quartzo) e carbonatos, destacando desta forma a fração montmorilonítica, foi proposto um processamento mecânico baseado somente em agitação e peneiramento, de acordo com os resultados obtidos em estudo anterior (FRAJNDLICH e RIELLA, 2006).

Dispersões aquosas de bentonita com concentração de 50% de sólidos em água foram formadas e submetidas a uma intensa atrição em agitador mecânico a 1500 rpm por 1 hora, Figura 14(a). Em seguida, a barbotina foi vertida em um peneirador vibratório a úmido, com abertura de malha de 200 mesh, apresentada na Figura 14(b), para retenção dos grãos maiores que 0,075 mm. A suspensão passante foi então recolhida e levada para secagem em estufa a 50°C.

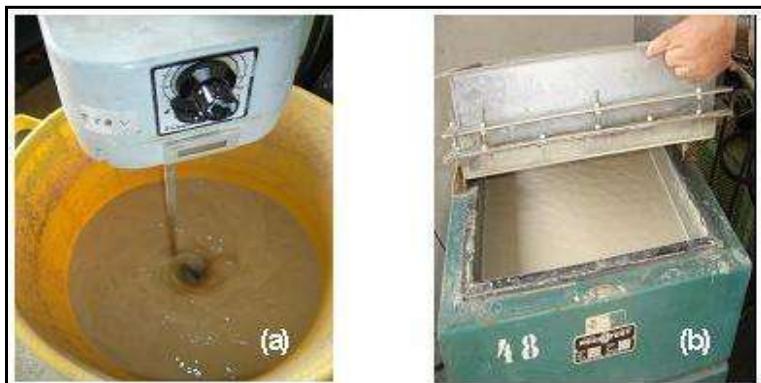


Figura 14 - Etapas do processamento mecânico: (a) atrição; e (b) peneiramento.

Estes ensaios foram executados no Centro de Combustíveis Nucleares do IPEN, em São Paulo (SP).

4.2.2 Atrição e Sedimentação Gravimétrica

O processo de sedimentação permite a classificação granulométrica das frações argilosas, porque de acordo com a Lei de Stokes, o tempo de sedimentação varia de forma inversamente proporcional com o diâmetro da partícula. Ou seja, as partículas finas de montmorilonita levam um tempo muito maior para caírem e se acomodarem no fundo do recipiente do que os grãos mais grosseiros dos minerais associados.

Desta forma, foi calculado o tempo de sedimentação que correspondesse à decantação de partículas com diâmetro acima de $6\mu\text{m}$ no compartimento utilizado – o que correspondeu a um tempo de 3 h 15 min – mas que fosse anterior ao tempo de decantação das partículas de $2\mu\text{m}$, referente às partículas montmoriloníticas – correspondente a cerca de 28 h 28 min.

Para o procedimento de sedimentação gravimétrica, suspensões de argila natural com concentrações de 50% de sólidos em água foram preparadas e colocadas em agitação moderada de 500 rpm por 7 dias, para desagregação inicial dos aglomerados, Figura 15(a). Em seguida, as suspensões foram novamente colocadas em agitação, porém a uma velocidade acima de 1500 rpm, por 30 min, na tentativa de delaminar totalmente as camadas. As suspensões foram imediatamente dispostas em cones de sedimentação do tipo Imhoff, e deixadas em repouso total

por 24 horas, Figura 15(b). Ao final do período, foi feita a coleta dos $\frac{2}{3}$ superiores de cada dispersão, correspondentes à porção que continha a maior fração de montmorilonitas.

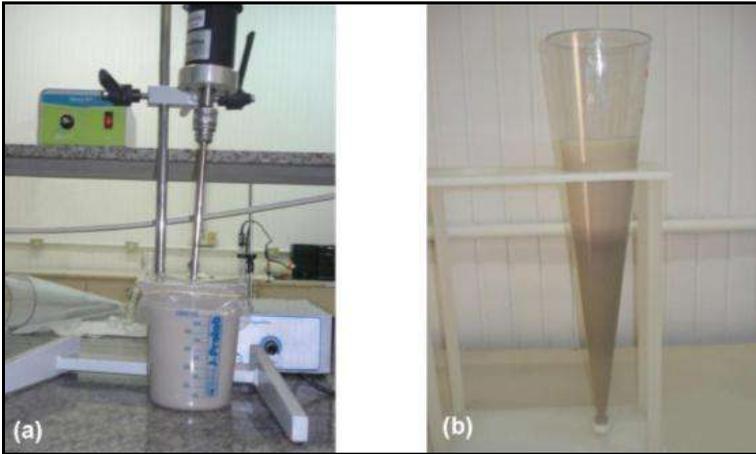


Figura 15 - Ensaio de sedimentação gravimétrica: (a) agitação da suspensão argilosa; e (b) sedimentação em cone Imhoff.

Os ensaios de sedimentação foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC, em Florianópolis (SC).

4.2.3 Ativação Alcalina

Após o beneficiamento mecânico, as amostras de bentonita foram sódico-ativadas através do contato da dispersão aquosa de argila com uma solução salina. A definição dos melhores parâmetros de ativação foi feita pelo método de planejamento experimental fatorial completo, tipo 2^3 com duplicata (ROSÁRIO *et al.*, 2008). Foram estabelecidos como fatores o tipo de reagente, a sua concentração e o tempo de reação, cujos níveis constam na Tabela 2.

Como respostas, foram adotados os valores das propriedades de inchamento e de capacidade de troca catiônica, por serem proporcionais ao caráter sódico adquirido pela argila. A matriz do delineamento experimental é apresentada na Tabela 3.

Tabela 2 - Níveis das variáveis independentes da reação de ativação alcalina

FATORES	CÓDIGO DOS NÍVEIS	
	(-1)	(+1)
<i>Reagentes</i>	<i>NaOH</i>	<i>Na₂CO₃</i>
<i>Concentração (%)</i>	<i>1</i>	<i>5</i>
<i>Tempo de Reação (h)</i>	<i>24</i>	<i>72</i>

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2³ completo.

ENSAIO	<i>Reagente</i>	<i>Concentração</i>	<i>Tempo</i>
<i>1</i>	<i>-1</i>	<i>-1</i>	<i>-1</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>-1</i>	<i>-1</i>
<i>3</i>	<i>-1</i>	<i>1</i>	<i>-1</i>
<i>4</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>-1</i>
<i>5</i>	<i>-1</i>	<i>-1</i>	<i>1</i>
<i>6</i>	<i>1</i>	<i>-1</i>	<i>1</i>
<i>7</i>	<i>-1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
<i>8</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>

Para a ativação alcalina das amostras, as etapas adotadas foram as seguintes: primeiramente, suspensões de 100 g/L das amostras de bentonita foram preparadas e colocadas em agitação moderada por no mínimo 1 hora, para total desaglomeração dos grãos e delaminação das placas, de modo a favorecer a troca catiônica. As soluções salinas de carbonato de sódio ou de hidróxido de sódio foram então preparadas segundo os valores da Tabela 2, e adicionadas às dispersões. Em seguida, as misturas podiam ser agitadas constante e isotermicamente até o tempo de agitação determinado (Tabela 2), estando assim as suspensões prontas para o passo de intercalação com a prata.

Optou-se pela ativação da argila em via úmida, visto que proporciona uma melhor condição de troca catiônica, ainda que convencionalmente a ativação alcalina seja aplicada a sistemas secos. Além disso, a utilização prévia de processamentos mecânicos aplicados às suspensões aquosas faz com que a opção pela via úmida nos processos subsequentes seja mais conveniente, dispensando processos de secagem desnecessários entre as etapas.

As amostras de bentonita indicadas neste trabalho como ativadas

partiram das argilas processadas mecanicamente por agitação com peneiramento, uma vez que estas apresentaram um melhor rendimento em relação às amostras sedimentadas. Os resultados referentes às amostras sedimentadas que passaram pelo processo de ativação alcalina e posterior modificação com prata constam em ROSÁRIO *et al.* (2010).

Os ensaios de ativação foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC, em Florianópolis (SC).

4.2.4 Modificação com a Prata

Para que a bentonita agregue a propriedade biocida, é necessário que seja tratada com AgNO_3 a fim de incorporar os íons de prata detentores de atividade oligodinâmica. A metodologia utilizada baseia-se somente na troca catiônica entre os íons de prata da solução salina de AgNO_3 e os íons interlamelares da montmorilonita (em especial dos íons de sódio, em função de isomorfismo iônico), sem a alteração de parâmetros como a temperatura ou pH.

Soluções de AgNO_3 com concentrações correspondentes às capacidades de troca iônica das argilas utilizadas (Tabela 4) foram preparadas e adicionadas às suspensões oriundas do processo anterior de ativação alcalina. As misturas foram mantidas sob agitação constante por 2 horas, para prover as melhores condições de troca dos íons presentes no meio interplanar dos argilominerais, pelos íons Ag^+ provenientes da solução salina. Os sistemas são mantidos protegidos da luz durante todo o procedimento para evitar a redução da prata iônica em prata metálica, o que diminui a ação antimicrobiana dos produtos obtidos (ÖZDEMİR *et al.*, 2010; MAGAÑA *et al.*, 2008; TOP e ÜLKÜ, 2004), Figura 16.

Tabela 4 - Concentração das soluções de prata para cada suspensão de bentonita.

AMOSTRA	Concentração de AgNO_3 (meq/100g)
Bentonita Natural	42,5
Bentonita Ativada com NaOH	90,0
Bentonita Ativada com Na_2CO_3	100,0



Figura 16 - Experimento de modificação com prata.

Após o tempo determinado, as suspensões foram lavadas por no mínimo duas vezes com água destilada e deionizada em um sistema de microfiltração a vácuo, até que fosse verificada a remoção completa do sal de prata em excesso por teste de precipitação com HCl. As massas de argila resultantes foram raspadas ainda úmidas dos microfiltros e levadas para secagem em estufa a uma temperatura não superior a 60°C em atmosfera normal (ar). Os aglomerados secos foram então cominuídos em almofariz e pistilo, e classificados a seco em peneira granulométrica de malha 200 mesh para obtenção de pós de no máximo 75µm.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão da UFSC, em Florianópolis (SC).

4.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO

Esta seção apresenta uma breve descrição de todos os métodos analíticos utilizados para avaliação dos tratamentos aplicados.

4.3.1 Ensaios de Caracterização

A fim de se conhecer a natureza química e mineralógica da amostra de argila natural, assim como também das amostras beneficiadas para avaliação das alterações impostas, os principais ensaios empregados para a descrição de uma argila são utilizados neste estudo.

Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica utilizada para identificação e quantificação relativa dos elementos químicos presentes em uma amostra, sob a forma de óxidos. Os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos de traços até a totalidade (WELTJE e TJALLINGII, 2008). Constitui-se em uma das mais importantes ferramentas para a análise química, visto que através dela pode-se analisar praticamente todos os elementos químicos, de $Z = 4$ (Be) a 92 (U), para quase todos os tipos de amostra (sólidos, pós, líquidos), sem a necessidade de uma preparação complexa das amostras e, ainda, oferecendo a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, não indica como o elemento está combinado nem em que fase se encontra.

A técnica baseia-se na emissão de raios-X que são absorvidos pelos átomos que, por sua vez, ficam momentaneamente excitados. Após esse processo praticamente instantâneo, os átomos liberam a energia recebida voltando ao seu estado fundamental e emitindo fluorescência, que é proporcionada pela ocupação da vacância eletrônica por um elétron de uma camada superior. A fluorescência emitida pelos átomos possui uma energia característica para cada elemento e a intensidade dos picos presentes no espectro é proporcional à concentração do elemento na amostra (SCHMIDT *et al.*, 1999).

O procedimento para a análise se inicia com o quartejamento, pulverização e homogeneização das amostras recebidas *in natura*, seguida de secagem a 100°C. A análise química é executada a partir de pérola fundida e analisada em espectrômetro da marca PHILIPS, Modelo PW 2400. A análise de perda ao fogo é feita em mufla, ficando a amostra exposta por 3 horas a 1000°C.

A análise de fluorescência de raios-X foi executada sobre a amostra de bentonita natural pelo Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR, em Curitiba (PR).

Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

A difração de raios-X é a técnica mais abrangente e informativa no que se refere à identificação e quantificação das fases mineralógicas de um material. Não é destrutiva, e constitui de uma técnica rápida e versátil para a caracterização de materiais diversos, entre eles os argilominerais, limitando-se apenas quanto a materiais pouco ou não-

crystalinos (GOMES, 1988, p.173-174). Portanto, é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos como as argilas, uma vez que os argilominerais estruturam-se na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X.

Nesta técnica, feixes de raios-X são incididos em um cristal, interagindo com os átomos do reticulado cristalino, originando o fenômeno de difração. A difração ocorre porque a estrutura cristalina funciona como uma espécie de rede de obstáculos tridimensional, na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raios-x pode ser destrutiva, o que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade.

A lei de Bragg, representada pela Equação (3), permite estudar a direção das difrações de raios-x, quando ocorrem interferências construtivas. Para isso, dois feixes de raios-X, paralelos entre si, devem incidir sobre dois planos também paralelos, separados por uma distância $2d\sin\theta$, e a diferença do caminho percorrido deve ser um número inteiro de comprimento de onda da radiação λ , como visto na Figura 17.

$$n_d\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

onde: n_d = ordem de difração;

λ (nm) = comprimento de onda dos raios-X;

d (nm) = distância interplanar da matriz cristalina;

θ (°) = ângulo de difração.

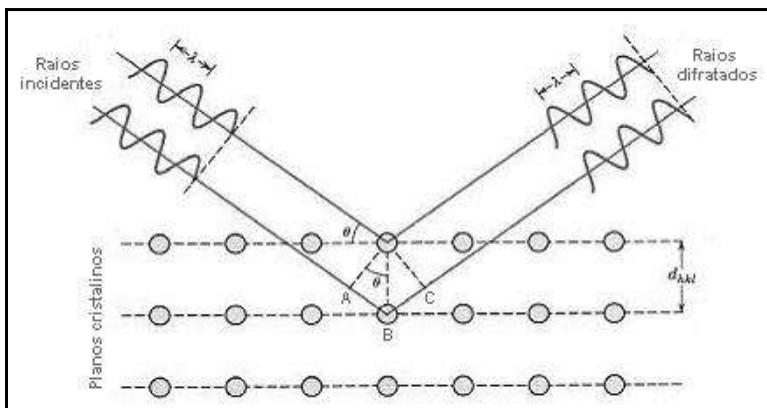


Figura 17 - Difração de raios-X em reticulado cristalino.

Fonte: Adaptado de (MARTÍ *et al.*, 1998, p. 365).

Cada mineral tem a sua estrutura própria e apresenta um modelo de difração distinto, a partir do qual pode ser devidamente identificado. Dentre os diversos planos (h , k , l) que podem ser definidos, o plano cristalográfico (001) é o mais importante para a ciência e tecnologia de argilas e argilominerais, visto que fornece a reflexão basal⁵ característica de cada grupo de argilomineral. Montmorilonitas, por exemplo, pertencem ao grupo de argilominerais com distância interplanar basal entre 12 e 15Å. Assim, a técnica de DR-X permite uma rápida identificação e classificação experimental dos principais grupos existentes, bem como as alterações causadas por tratamentos ou incorporação de espécies químicas em sua estrutura, o que produz modificações na posição e tamanho dos picos presentes no difratograma. Neste trabalho emprega-se o método do pó, em que o material a ser examinado consiste um pó muito fino, de modo que cada partícula do pó pode ser considerada um cristal muito pequeno, orientado de forma aleatória quanto ao feixe de raios-X incidente.

Para auxiliar em uma identificação mais precisa e confiável dos diferentes argilominerais, as amostras podem ser submetidas a tratamentos químicos específicos. Para o reconhecimento da fase montmorilonítica, por exemplo, provoca-se uma modificação com etilenoglicol. Este é adsorvido entre as camadas basais da montmorilonita e gera, desta forma, a expansão da sua distância interplanar (para valores entre 17 e 18Å). Tratamentos térmicos de calcinação, por outro lado, causam reduções para valores da ordem de 10Å (GOMES, 1988, p.177; SOUZA SANTOS, 1975a, p.265-266).

As análises de DR-X se iniciaram pelo quarteamento, pulverização e secagem a 100°C da amostra *in natura* por 2 horas. Foi utilizado um difratômetro da marca PHILIPS modelo PW 1830 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA, com passo de 0,02°. A interpretação dos resultados foi realizada através da utilização do programa X'Pert HighScore da PHILLIPS, da utilização do aplicativo *online* CRYSTMET e do banco de dados *online* para estruturas cristalinas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), disponíveis em <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

Os ensaios de DR-X para caracterização da amostra natural da argila, e sua confirmação como bentonita, foram realizados pelo Departamento de Geologia da UFRGS, em Porto Alegre (RS). As análises mineralógicas das amostras beneficiadas foram realizadas pelo

⁵ Em argilominerais, o plano basal (planos paralelos às folhas ou camadas estruturais) é perpendicular ao eixo c , sendo dado, portanto, pelo plano (001).

Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR, em Curitiba (PR).

Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a observação e caracterização de diversos materiais (orgânicos e inorgânicos) sólidos em escala micrométrica. É amplamente utilizada na investigação da microestrutura superficial de materiais como metais, polímeros, vidros e cerâmicos, e na análise química elementar da amostra em observação.

Nas análises de MEV, a superfície do material é irradiada por um feixe fino de elétrons e, como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas, como: elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios-X característicos, elétrons Auger, fótons.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de superfície. Os sinais dos ES fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais dos ERE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os sinais de raios-X são característicos para cada elemento e propiciam informações qualitativas e quantitativas relativas da composição elementar da amostra analisada, técnica denominada espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX), e quantifica elementos com número atômico (Z) maior que 11 e com fração mássica superior a 0,1% (GOLDSTEIN *et al.*, 2007, p. 2, 135 e 297).

As imagens foram geradas com ampliações de 100 a 1000 vezes com energias de 10 e 15 kV, através de um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS, modelo XL30, associado a uma microsonda EDAX-EDS acoplada ao equipamento para uma análise química pontual de regiões de interesse. Para analisar as superfícies das bentonitas, fez-se o recobrimento das amostras com uma película micrométrica de ouro, uma vez que as argilas não são materiais condutores.

Os testes iniciais, referentes às amostras naturais e processadas mecanicamente, foram realizados no Centro de Combustíveis Nucleares

do IPEN, em São Paulo (SP). Os ensaios com as amostras quimicamente tratadas foram realizados no Laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica da UFSC, em Florianópolis (SC).

4.3.2 Ensaios Tecnológicos

Para se avaliar o desempenho dos beneficiamentos aplicados, em especial, às modificações químicas da bentonita, alguns ensaios tecnológicos foram aplicados às amostras.

Método de Determinação do Inchamento de Foster

A determinação do índice de inchamento de Foster é feita segundo o procedimento da Figura 18: 1,0 g de cada amostra são dispostas de forma muito lenta e gradual em uma proveta com 100 mL de água destilada e, após 24 h de repouso total, sem qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é observado, Figura 18(b). O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta.

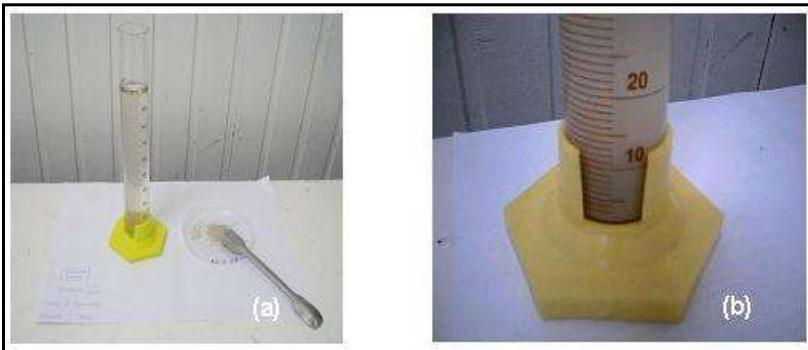


Figura 18 - Ensaio de inchamento de Foster: (a) visão inicial do sistema; e (b) observação do índice de inchamento após 24h.

Os ensaios de inchamento foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão da Engenharia Química da UFSC, em Florianópolis (SC).

Método de Determinação da Capacidade de Troca Catiônica e Área Superficial por Adsorção com Azul de Metileno

As capacidades de troca catiônica e áreas superficiais das argilas foram mensuradas segundo o método de adsorção com azul de metileno, baseado na norma ASTM C 837-84 (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay), em que os valores de AS e CTC são calculados a partir do volume de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa, Figura 19(a), até a obtenção visual do ponto de floculação ótimo e do ponto final de saturação, Figura 19(b).

Esta técnica se baseia na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em matérias superficialmente negativas, quando em solução aquosa ou etanólica. O mecanismo de troca iônica é irreversível e desacelera a medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos, devido ao tamanho do cátion. O método de adsorção com azul de metileno é costumeiramente utilizado para a determinação de CTC e AS, por ser rápida, simples, e principalmente, barata.

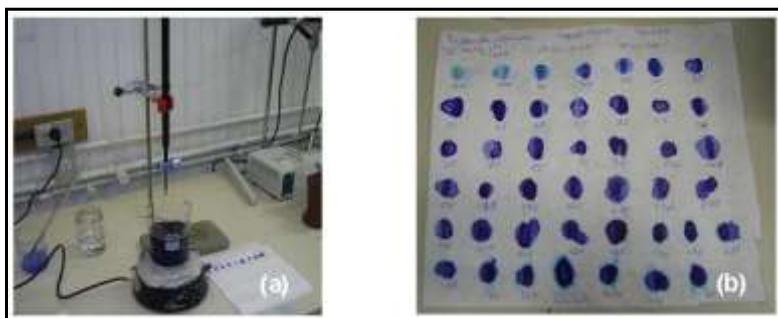


Figura 19 - Ensaio de adsorção de azul de metileno: (a) titulação da dispersão com o azul de metileno; e (b) observação do ponto de floculação ótimo (AS) e do ponto final de saturação (CTC).

O procedimento experimental se inicia com a preparação da dispersão de 2g da bentonita em teste (previamente seca até a retirada total de sua umidade) em 300g de água destilada e o ajuste do pH da suspensão com ácido sulfúrico 0,1N, até a obtenção de valores na faixa de 2,5 a 3,8. Estabelecido o pH e mantida a agitação da suspensão, o procedimento segue com a adição de 5ml de uma solução de azul de metileno 0,01N em intervalos de 2min. Antes de cada adição com azul, uma pequena alíquota da mistura deve ser retirada e disposta sobre um papel-filtro, mediante o devido registro do volume correspondente.

Para a determinação da área superficial do sólido, deve-se observar o volume anterior ao momento em que começa a se formar uma auréola azul clara ao redor da gota, caracterizando o ponto de floculação ótimo. Teoricamente, este ponto corresponde à situação em que toda a quantidade de azul de metileno disponível é adsorvida irreversivelmente, devido à formação de uma cobertura em monocamada, sem que haja nenhum resquício do colorante em solução (KAHR e MADSEN, 1995; BELLO, 1997). O cálculo da área superficial se dá pela Equação (4):

$$AS = X_m Na \quad (4)$$

em que:

AS (m^2/g) = área superficial;

X_m (mol/g) = quantidade de adsorbato (azul de metileno) necessária para formar uma monocamada sobre 1 g de adsorvente (bentonita);

$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ = número de Avogadro;

$a = 25 \text{ \AA}$ = superfície coberta por 1 molécula de azul de metileno (BELLO, 1997).

É válido destacar, porém, que a medição de área superficial de bentonitas por adsorção com azul de metileno deve ser considerado com ressalvas, uma vez que costuma apresentar valores maiores do que os obtidos pela adsorção com nitrogênio (método BET). Isto é normalmente atribuído ao poder de inchamento das bentonitas, que torna as áreas internas também disponíveis para a adsorção das moléculas de azul (INEL e TUMSEK, 2000). De qualquer forma, o método fornece uma indicação da influência dos tratamentos sobre esta propriedade e será utilizado nesta tese com esta finalidade.

O parâmetro a , referente à área de cobertura pela molécula adsorvida, pode apresentar diferentes valores na literatura devido à grande variedade de fenômenos que podem afetar a adsorção de substâncias colorantes em superfícies sólidas (INEL e TUMSEK, 2000). Optou-se pelo valor de 25 \AA indicado por BELLO (1997), que alcançou os valores mais próximos aos obtidos por outros métodos.

Na determinação da capacidade de troca iônica, o mesmo procedimento se repete até que o halo que circunda a gota apresente um contorno bem definido e um diâmetro constante em pelo menos três medidas posteriores, o que significa que o ponto final correspondente à

capacidade de saturação máxima fora atingido. O CTC da argila é calculado pela Equação (5):

$$CTC = \frac{V_{AM}}{m} \quad (5)$$

em que:

CTC (meq/100 g de argila) = capacidade de troca catiônica;

V_{AM} (mL) = volume da solução de azul de metileno adicionado até o ponto final; e

m (g) = massa de argila utilizada.

Todos os ensaios de CTC e AS foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão da Engenharia Química da UFSC, em Florianópolis (SC).

Análise da Adsorção da Prata na Bentonita

Para determinação do teor de prata que foi adsorvida pela amostra de argila natural e pelas sódico-ativadas, foram realizados ensaios de adsorção em mesa agitadora tipo shaker com temperatura controlada ($26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Foram preparadas soluções de AgNO_3 com concentrações iniciais de prata variando de 1 a 30 mmol/L e, a cada uma delas, foi adicionado 1g da bentonita em teste. Os erlenmeyers contendo as suspensões foram posicionados no shaker termostático, Figura 20(a), e colocados para agitar a uma velocidade orbital moderada por 2 horas. O pH das suspensões foi monitorado com um pHmetro digital e medidos no decorrer do ensaio, e medidas foram tomadas para impedir a exposição à luz durante todo o experimento, evitando desta forma a redução dos íons Ag^+ para Ag^0 metálico nas soluções aquosas.

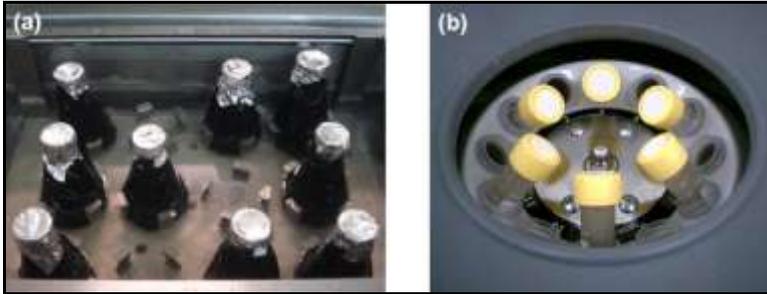


Figura 20 - Ensaio de adsorção da prata: (a) agitação isotérmica em shaker; e (b) centrifugação.

Após a batelada, as suspensões foram centrifugadas por 30 min a uma rotação de cerca de 3500 rpm, Figura 20(b), e os sobrenadantes coletados foram separados da porção mássica através de um sistema de microfiltração a vácuo. Os sobrenadantes foram enviados para análise de Espectroscopia de Absorção Atômica para determinar a concentração de prata na fase líquida. A quantidade de prata adsorvida na fase sólida foi calculada pela Equação (6):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_s}{m} \quad (6)$$

em que:

Q_e (mg/g) = concentração de equilíbrio de Ag na fase sólida;

C_0 (mg/L) = concentração inicial de Ag;

C_e (mg/L) = concentração de equilíbrio de Ag na fase líquida (obtida por AA);

V_s (L) = volume da suspensão;

m (g) = massa de argila.

O percentual de adsorção (%) da prata foi determinado pela Equação (7):

$$P_{\%} = 100 \times \frac{K_d}{\left(K_d + \frac{V_s}{m} \right)} \quad (7)$$

Sendo K_d (L/g) o coeficiente de distribuição, que é definido como

a concentração de uma espécie adsorvida por grama de adsorvente dividida por sua concentração na fase líquida (KHAN *et al.*, 1995), de acordo com a Equação (8):

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

Além disso, o comportamento adsorptivo da argila perante a prata foi comparado ao modelo de equilíbrio de Freundlich, que consistem em uma isoterma estritamente empírica que não manifesta saturação na superfície do adsorvente – a quantidade adsorvida aumenta indefinidamente com a concentração da solução (SUZUKI, 1990). É representado pela Equação (9), sendo que os parâmetros k_F e n são os coeficientes de Freundlich:

$$Q_e = k_F C_e^n \quad (9)$$

em que:

k_F [(mg/g)(L/mg)ⁿ] = constante de equilíbrio, indica a capacidade de adsorção da espécie pelo adsorvente;

n (adim) = fator de heterogeneidade da superfície do adsorvente, aponta o favorecimento da adsorção.

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão do EQA/UFSC, em Florianópolis (SC), e as análises de absorção atômica foram feitas no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da UNESC, em Criciúma (SC).

4.3.3 Ensaios Microbiológicos

Os ensaios microbiológicos propostos têm a finalidade de testar a eficácia do processo de intercalação da prata, pela observação da atuação biocida das amostras tratadas com prata. As bentonitas foram avaliadas quanto à atividade antimicrobiana através de método qualitativo (disco-difusão em ágar) e quantitativo (concentração mínima inibitória) contra duas estirpes de bactérias - *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Método de Disco-Difusão em Ágar

No teste de difusão em gel, uma suspensão bacteriana contendo 10^8 UFC/mL foi semeada na superfície do ágar de Mueller-Hinton com auxílio de swab estéril, Figura 21(a). As amostras de bentonita sob a forma de pó (2 mg) ou de suspensões aquosas (50 μ L a uma concentração de 10mg/mL), em DMSO a 10%, foram aplicadas diretamente em orifícios de 7 mm de diâmetro feitos no ágar (com auxílio de um furador de aço estéril).

Os sistemas foram incubados a 36°C em estufa bacteriológica por 24h e sob condições aeróbicas. Após a incubação, as placas foram observadas quanto à homogeneidade do crescimento bacteriano e, nos casos em que foi verificada inibição do crescimento, o diâmetro do halo foi medido em milímetros, Figura 21(b). Os testes foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem aos valores médios (VALGAS *et al.* 2007).

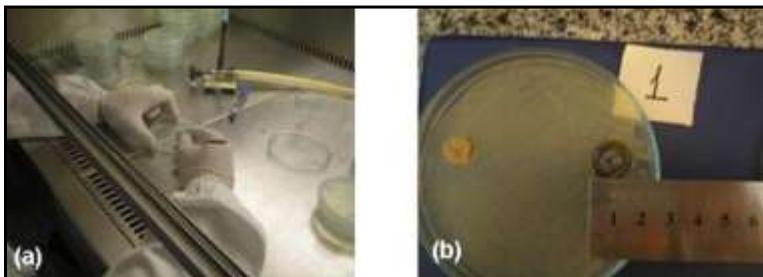


Figura 21 - Disco-difusão em ágar: (a) aplicação das bactérias; e (b) medição do halo de inibição.

As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos do IPAT/UNESC, em Criciúma (SC), e no Laboratório de Antibióticos do MIP/UFSC, em Florianópolis (SC).

Teste de Concentração Mínima Inibitória

A CMI foi determinada pelo método de microdiluição em caldo (AVILA *et al.*, 2008). Porções de 10 mg de cada amostra foram suspensas em 1 mL de DMSO a 10 % e, posteriormente, foram preparadas diluições seriadas dessas, as quais foram distribuídas 10 μ L

em orifícios distintos de uma placa de microdiluição de 96 poços. Em cada orifício-teste ainda foi adicionado 85 μL de caldo de Müller-Hinton. Como controles de crescimento e esterilidade foram usadas apenas as misturas do meio de cultura e DMSO, sem adição de bentonitas. Nos orifícios-teste, foram adicionados 5 μL de inóculo bacteriano, que consistia de uma suspensão contendo aproximadamente 10^7 UFC/mL de *E. coli* ou *S. aureus*.

As concentrações finais de argilas variaram de 7,81 a 1.000 $\mu\text{g/mL}$. Os experimentos foram desenvolvidos em triplicata e as placas, incubadas por 24 horas a 36°C. A leitura dos experimentos foi realizada com uso de leitora de microplacas (modelo CLX800-BioTek) e quando a turvação da bentonita interferiu na leitura da DO, foi utilizada uma solução de [cloreto de 2-(4-iodofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-feniltetrazólio], reveladora de crescimento bacteriano. O resultado, dado em $\mu\text{g/mL}$, corresponde à menor concentração da suspensão de bentonita para a qual já não se observa o crescimento do microorganismo (Figura 22).

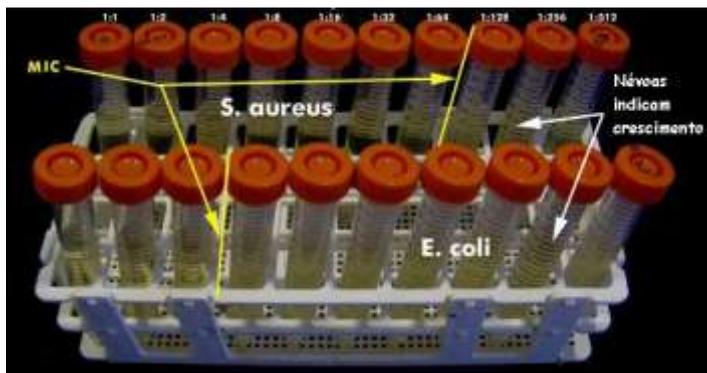


Figura 22 - Teste de concentração mínima inibitória pelo método de diluições sucessivas.

Fonte: Extraído de <http://muhammadcank.wordpress.com>, acesso em 16 de agosto de 2010.

As análises foram realizadas no Laboratório de Antibióticos do MIP da UFSC, em Florianópolis (SC).

5 RESULTADOS

Neste capítulo são mostrados os resultados dos ensaios e análises desenvolvidas na modificação da bentonita de Quatro Barras.

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Tabela 5 apresenta os valores médios das variáveis “resposta” do planejamento experimental para determinação dos melhores parâmetros de ativação alcalina.

Tabela 5 - Resultado do planejamento experimental.

ENSAIOS	RESULTADOS	
	<i>Inchamento (mL/g)</i>	<i>CTC (meq/100g)</i>
<i>1 (NaOH, 1%, 24h)</i>	<i>10,0</i>	<i>95,0</i>
<i>2 (Na₂CO₃, 1%, 24h)</i>	<i>11,0</i>	<i>87,5</i>
<i>3 (NaOH, 5%, 24h)</i>	<i>8,0</i>	<i>85,0</i>
<i>4 (Na₂CO₃, 5%, 24h)</i>	<i>13,0</i>	<i>100,0</i>
<i>5 (NaOH, 1%, 72h)</i>	<i>13,5</i>	<i>90,0</i>
<i>6 (Na₂CO₃, 1%, 72h)</i>	<i>11,5</i>	<i>82,5</i>
<i>7 (NaOH, 5%, 72h)</i>	<i>4,0</i>	<i>57,5</i>
<i>8 (Na₂CO₃, 5%, 72h)</i>	<i>6,5</i>	<i>65,0</i>

Analisando superficialmente os efeitos das ativações sobre as propriedades de inchamento e de troca catiônica, observa-se que a concentração está condicionada à variável reagente e que a diminuição do tempo de ativação corresponde a um aumento nos valores de inchamento e CTC das argilas. Isto pode ser causado pela ocorrência de reações paralelas entre os cátions do reagente e os demais minerais associados, ou pela troca reversa entre os íons liberados de cálcio, propiciada por uma maior exposição ao reagente.

A Tabela 6 agrupa os resultados da análise estatística, obtidos a partir dos coeficientes de regressão, da análise de variância (ANOVA) e outros índices estatísticos para as propriedades de inchamento (INC) e de capacidade de troca de cátions (CTC) segundo os dados do planejamento experimental.

Tabela 6 - Análise estatística das respostas.

	SS		df		MS		F _{calc}		F _{tab}	
	INC	CTC	INC	CTC	INC	CTC	INC	CTC	INC	CTC
Regressão	83,92	2269,4	6	6	13,99	378,2	F5%,20,31 =			
Resíduos	0,205	168,75	3	3	0,068	56,25	204,8	6,72	1,921	1,921
F. ajuste	0,080	43,75	1	1	0,080	43,75	F5%,22,9 =			
Erro puro	0,125	125,0	2	2	0,062	62,50	1,286	0,70	2,92	2,92
Total	84,12	2438,1	9	9						

% variação explicada: INC = 99,76; CTC = 93,08

% variação máxima explicável: INC = 99,85; CTC = 94,87

Fonte: * SS = soma quadrática; df = graus de liberdade; MS = média quadrática; F_{calc}, F_{tab} = F calculado e tabelado.

Analisando os dados da Tabela 6 para a resposta inchamento, pode-se verificar através do teste F – com nível de significância de 5% – que o F_{calc} é aproximadamente 107 vezes maior que o F_{tab} para a razão regressão/resíduos, e 0,44 vezes para a razão falta de ajuste/erro puro. Isto indica que as variáveis de regressão têm efeito significativo na resposta, com poucos resíduos (que é devido, principalmente, ao erro puro, visto que a falta de ajuste é desprezível), demonstrando que o modelo serve também para predição.

Para a resposta CTC, por outro lado, o teste F apresentou um valor calculado cerca de 3,5 vezes maior que o valor tabelado para a razão regressão/resíduos, e 0,24 vezes para a razão falta de ajuste/erro puro. Desta vez, observa-se que o F calculado não é muito maior do que o tabelado (menos que o mínimo requerido, de 5 vezes), o que indica que as variáveis de regressão não têm efeito significativo na resposta, demonstrando que o modelo não serve para predição. A falta de ajuste do modelo também não é significativa.

Entretanto, a análise da porcentagem de variação explicada de ambas as respostas apresentam um valor próximo à porcentagem de variação máxima explicável (INC: 99,76 \approx 99,85; CTC: 93,08 \approx 94,87), e a soma e a média dos quadrados devido à regressão possuem valores muito superiores comparativamente às demais fontes de variação. Isto confirma que os resultados experimentais para as propriedades em estudo foram satisfatórios, a um nível de confiança de 95%, e que o modelo matemático a ser proposto pode ser utilizado na obtenção das condições ótimas de ativação da argila.

Os modelos matemáticos codificados para o inchamento e CTC estão representados pelas Equações (10) e (11), respectivamente:

$$\hat{y}_{INC} = 9,732 + 0,844x_1 - 1,768x_2 - 0,781x_3 + 1,094x_1x_2 - 0,643x_1x_3 - 1,781x_2x_3 \quad (10)$$

$$\hat{y}_{CTC} = 81,25 - \underline{0,31x_1} - \underline{7,5x_2} - \underline{9,69x_3} + \underline{4,06x_1x_2} - \underline{2,5x_1x_3} - \underline{7,19x_2x_3} \quad (11)$$

Os termos sublinhados não são estatisticamente significativos, e as variáveis independentes são:

x_1 = Reagente

x_2 = Concentração de reagente (%)

x_3 = Tempo de agitação (h)

As equações apresentadas acima mostraram que o índice de inchamento é influenciado pelas variáveis de entrada (reagente, concentração e tempo), o que não pode ser observado para a capacidade de troca catiônica. Ou seja, a escolha do reagente – entre NaOH ou Na_2CO_3 ; da sua concentração – de 1 ou 5%; e do tempo de contato – de 24 ou 72 horas, interfere significativamente apenas na expansibilidade da argila.

A otimização do processo de ativação foi realizada através da metodologia de superfície de contato, apresentados pelos gráficos da Figura 23:

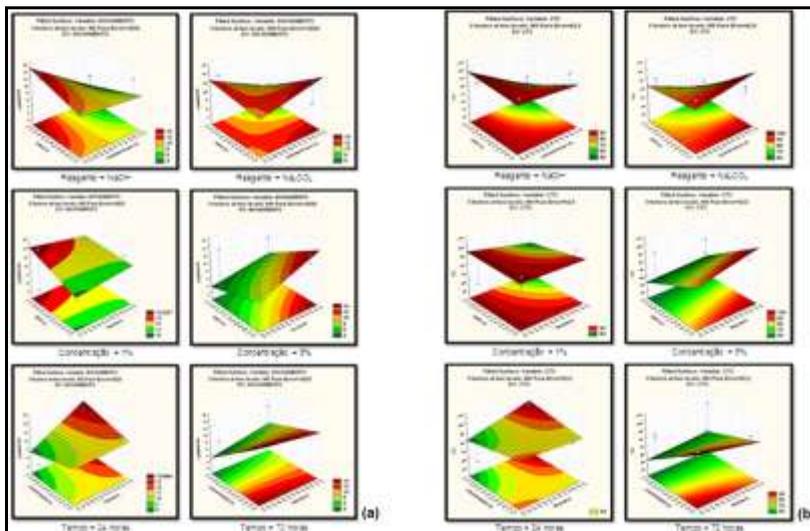


Figura 23 - Gráficos de superfícies de resposta para: (a) inchamento e (b) CTC.

Através dos gráficos de superfície, nota-se que as maiores interações ocorrem entre as variáveis: tempo e concentração, o que fica evidenciado pela superfície mais encurvada.

Ao escolher o conjunto de gráficos que correspondem simultaneamente aos maiores valores de inchamento e CTC, pode-se sobrepor os de mesma escala para ambas as respostas, e estimar os valores dos níveis correspondentes às áreas em que ambas as propriedades apresentassem os seus pontos máximos. Considerando os intervalos que coexistiram para os três gráficos, pode-se definir os intervalos dos níveis que corresponderam aos valores ótimos para cada fator. Após decodificá-los e optando pelos valores médios das variáveis quantitativas, pode-se determinar as condições ótimas de ativação da argila para cada reagente, cuja resposta é apresentada na Tabela 7:

Tabela 7 - Parâmetros ótimos de ativação.

REAGENTES	CONCENTRAÇÃO	TEMPO
<i>NaOH</i>	1%	72h
<i>Na₂CO₃</i>	5%	24h

5.2 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O resultado de Fluorescência de Raios-X para a bentonita natural é apresentado na Tabela 8. Para melhor interpretação, constam na mesma tabela a análise química das seguintes bentonitas comerciais, de acordo com o apresentado por BALTAR *et al.* (2003):

- Bentonita Chocolate: proveniente da Paraíba e submetida a um tratamento com Na_2CO_3 para torná-la sódica. É a bentonita comercial mais importante do Brasil;
- Bentonita Wyoming: proveniente da região de Wyoming, Estados Unidos. É a bentonita sódica natural mais importante do Mundo.

De modo geral, pode-se considerar a composição química da bentonita coerente com a de uma bentonita natural típica, especialmente similar à outra bentonita brasileira. O teor de Al_2O_3 na bentonita de Quatro Barras é inferior a 39,8%, o que a caracteriza como um material pouco aluminoso, não podendo assim ser considerada como argila refratária.

Tabela 8 - Análise química da bentonita natural e de outras bentonitas comerciais.

AMOSTRA	Teores dos Óxidos e Perda ao Fogo (%)										
	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.
Bentonita Natural	59,7	17,6	6,86	0,28	2,81	1,09	1,54	0,14	0,70	0,07	9,06
Bent. Chocolate, PB*	54,3	15,8	10,4	0,63	0,42	0,75	2,80	0,01	0,80	0,23	12,7
Bent-Wyoming, EUA*	65,3	15,9	3,50	1,20	0,45	1,80	2,10	0,05	0,14	0,09	9,80

*Fonte: (BALTAR *et al.*, 2003).

O relativo baixo valor de perda ao fogo pode ser referente às moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e às hidroxilas presentes no argilomineral, mas também pode estar relacionado a um baixo teor de matéria orgânica. Como esperado de uma argila nacional, ela é bastante ferrosa, tendo quase o dobro do teor de óxido ferroso da bentonita sódica de Wyoming, ainda que apresente um valor significativamente menor do que o de outras nacionais.

Observa-se também uma considerável fração de óxido de potássio, especialmente quando comparada a outras argilas nacionais, que provavelmente é devido à presença de ortoclase (KAlSi₃O₈), uma vez que esta fase não ocorre nas outras bentonitas. O mesmo ocorre para o elemento sódio, que apresenta um valor superior ao da bentonita da Paraíba (mesmo esta sendo sódico-ativada), o que possivelmente se deve à ocorrência da fase albita (NaAlSi₃O₈), e não somente aos cátions de sódio interlamelares. O alto teor de óxido de silício é devido principalmente à elevada quantidade de sílica livre presente nas amostras, em concordância com a análise de Difração de Raios-X.

Comparando-se a argila de origem brasileira com a bentonita comercial proveniente de Wyoming (Estados Unidos) observa-se que as nacionais são muito mais ricas em ferro, e pobres em cálcio e sódio, o que se mostra coerente com o obtido em outras pesquisas na área (ARANHA *et al.*, 2002; GOPINATH *et al.*, 2003; MORAES *et al.*, 2010). O maior teor de cálcio e sódio na bentonita estadunidense provavelmente indica maior substituição isomórfica na estrutura do argilomineral, corroborando em uma maior carga nas lamelas, e conseqüentemente uma maior presença de cátions interlamelares para o equilíbrio de tais cargas.

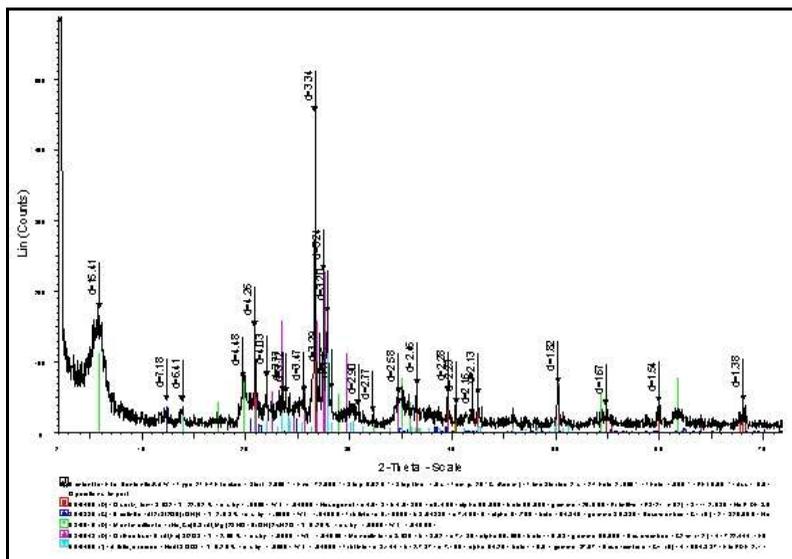
É conveniente destacar a limitação do uso único de FR-X como análise de caracterização e salientar a importância da utilização de outras técnicas. Nas percentagens de silício, por exemplo, é essencial ressaltar que ele pode estar presente tanto sob a forma de sílica livre

como na constituição dos argilominerais, assim como ocorre com os óxidos de sódio e potássio, que podem pertencer não somente à composição dos íons interplanares, como também na constituição dos minerais associados.

5.3 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 24 apresenta o resultado de difração de raios-X para a identificação das fases mineralógicas presentes na argila *in natura*.

De acordo com o difratograma, a bentonita de Quatro Barras é constituída mineralogicamente pelas seguintes fases: Montmorilonita, Quartzo, Ortoclase, Caulinita e Albita. Através da Equação (3), referente à Lei de Bragg, foi possível calcular o espaçamento basal da bentonita natural, cujo valor $d(001) = 15,41\text{\AA}$, pode ser considerado característico de argilominerais esmectíticos.



cujo resultado é apresentado na Figura 25.

Após tratamento com etilenoglicol, o pico referente à reflexão basal sofreu expansão de $15,59\text{\AA}$ da natural para $17,03\text{\AA}$ da modificada. Após a calcinação, por outro lado, ocorreu redução da distância interplanar para o valor de $9,80\text{\AA}$. Ambos os resultados estão em total coerência com os valores apresentados por argilas bentoníticas presentes na literatura (SOUZA SANTOS, 1975a, p.265-266) e as alterações nos valores de d , como já era esperado, não foram observadas para os outros picos referentes às demais fases.

Com isto, pode-se confirmar o caráter predominantemente montmorilonítico da amostra, comprovando-se, desta forma, a atuação da argila como a de uma bentonita.

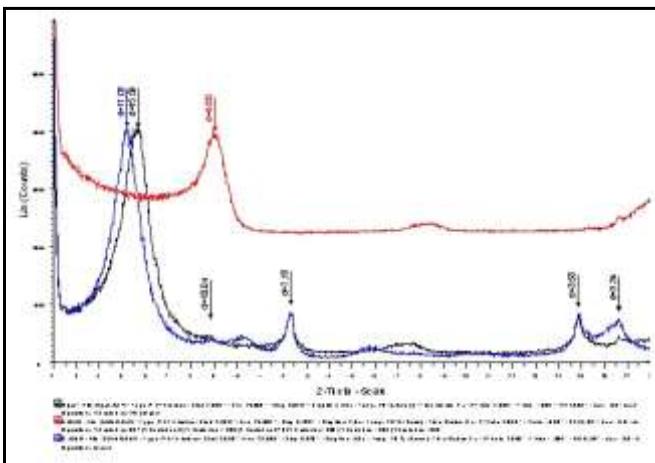


Figura 25 - DRX das amostras de bentonita natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelho).

A análise mineralógica realizada por difração de raios-X também foi aplicada para verificar as possíveis alterações provocadas pelos processamentos mecânicos de atrição/peneiramento e sedimentação, pelas ativações alcalinas com hidróxido de sódio e carbonato de sódio, e também pela intercalação iônica da prata, através do tratamento com nitrato de prata. Os resultados mineralógicos das amostras de bentonita *processada, sedimentada, ativadas com NaOH e Na₂CO₃, e natural impregnada com prata* estão apresentados na Figura 26.

Com relação ao difratograma referente à bentonita processada mecanicamente (por atrição e peneiramento), percebe-se uma clara diminuição das fases ortoclase e albita em relação à natural. Quanto às

demais fases mineralógicas, aparentemente, não houve alteração de qualquer ordem. Já a amostra submetida ao processo de sedimentação mostrou também a ausência de quartzo, o que comprova a eficiência do mesmo para retirada dos minerais acessórios. Além disso, apresentou um grande aumento na intensidade do pico (001), indicando o acréscimo na fração montmorilonítica.

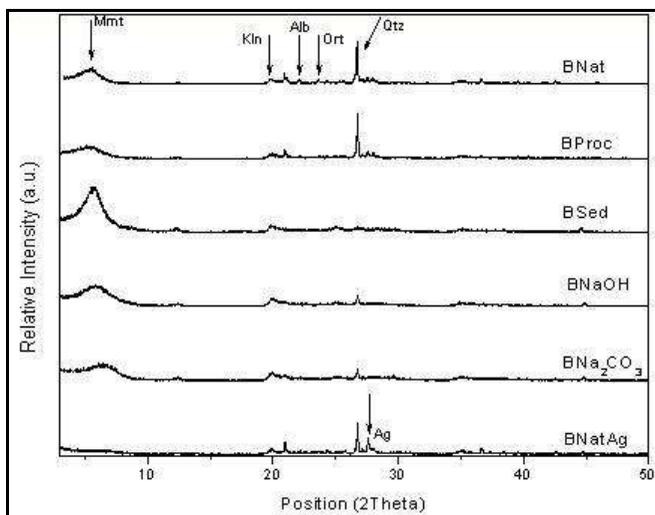


Figura 26 - DR-X das amostras de bentonita mecânico e quimicamente tratadas.

As amostras ativadas apresentaram um ligeiro deslocamento e assimetria para a direita na reflexão 001-montmorilonita quando comparadas às naturais, gerando reduções em seus espaços interplanares, determinados pela Lei de Bragg e presentes na Tabela 9. Isto pode ser interpretado como um resultado da ocorrência de troca catiônica no meio interlamelar e uma modificação no estado de hidratação dos cátions ali presentes (MOSSER-RUCK e CATHELINÉAU, 2004).

Além disso, as amostras ativadas apresentaram uma diminuição significativa na intensidade do pico quartzo, o que pode ser devido à redução deste mineral por dissolução em ambiente alcalino. Com isto, pode-se considerar desnecessário um pré-tratamento por sedimentação, uma vez que este consiste de um processo lento e de baixo rendimento.

Tabela 9 - Modificações na distância interlamelar das amostras naturais e tratadas.

AMOSTRA	<i>Natural Processada Sedimentada</i>			<i>Ativada NaOH</i>	<i>Ativada Na₂CO₃</i>	<i>Natural – Ag⁺</i>
	<i>Distância Interlamelar (Å)</i>	15,63	15,63	15,63	15,25	13,20

Com relação à amostra natural tratada com prata, a Figura mostra o alargamento e desaparecimento do pico de difração basal (001), o que demonstra que a intercalação da prata provocou o total desfolhamento e colapso da estrutura lamelar, o que diminui o tamanho do cristalito. Além disso, um pequeno pico adicional na posição 28° (2θ) corresponde a reflexão (111) de Ag e indica a existência de prata metálica (PRAUS *et al.*, 2008).

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA

Os resultados das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para as *bentonitas naturais, processadas, sedimentadas, ativadas com NaOH e com Na₂CO₃*, e também para as *bentonitas naturais e ativadas sódicas modificadas com prata*, estão presentes nas Figuras 27(a-h), respectivamente.

Observa-se que a argila natural é assinalada microestruturalmente pela formação de aglomerados, destacando-se a natureza porosa dos sólidos, com lamelas irregulares de diferentes tamanhos e agregados não-uniformes, independe dos tratamentos.

Com relação aos tratamentos, pode-se notar que as partículas das bentonitas submetidas aos processamentos mecânicos são menores do que as naturais, da ordem de 30 µm, também apresentam grãos mais dispersos e ligeiramente delaminados nas regiões mais externas, aumentando a área superficial disponível para troca de cátions e adsorção de espécies químicas. Além disso, exibem perfis levemente mais finos, mais próximo do apresentado por argilas de constituição laminar, o que indica que os tratamentos mecânicos provocaram clivagens basais.

Quanto às amostras ativadas, percebe-se que os grãos não se diferem muito das bentonitas processadas mecanicamente, visto que foram suas argilas precursoras. Desta forma, é possível constatar que não há alteração na granulometria e na forma das partículas mediante o tratamento químico.

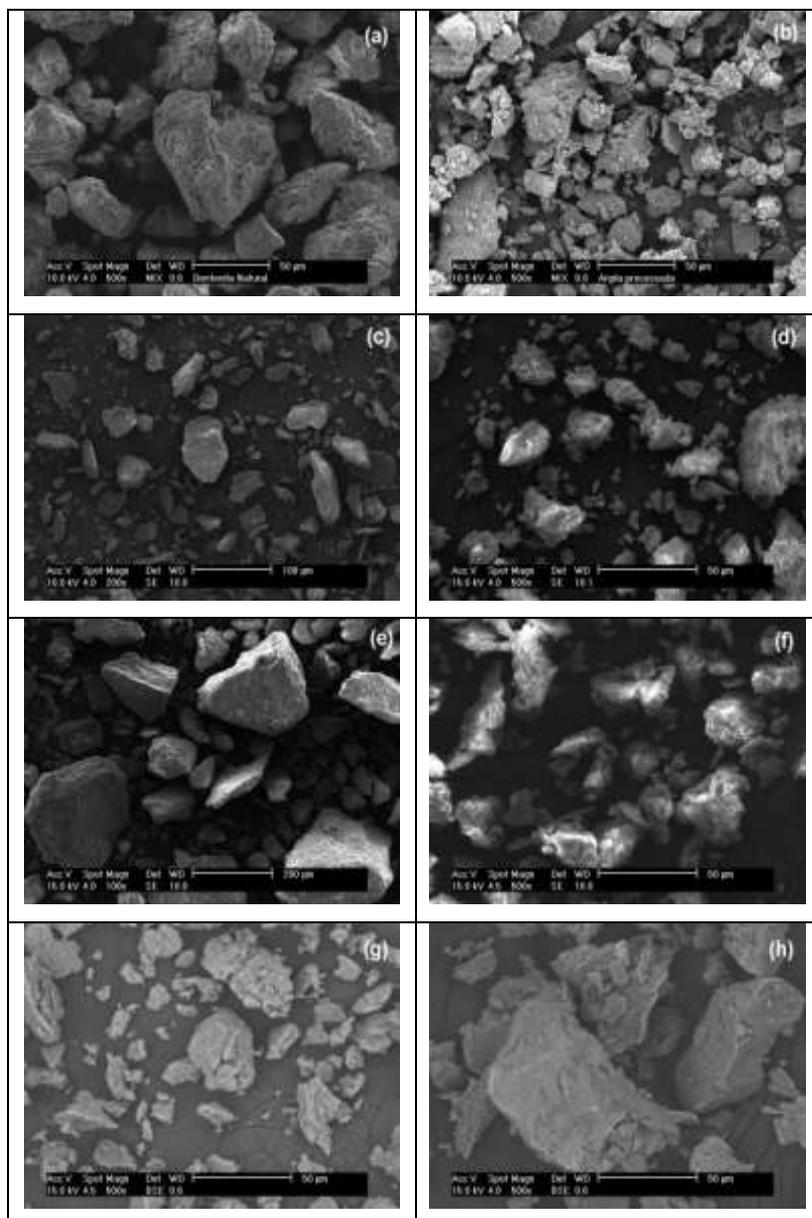


Figura 27 - MEV das amostras de bentonita: (a) Natural; (b) Processada; (c) Sedimentada; (d) Ativada com NaOH; (e) Ativada com Na₂CO₃; (f) Natural + Ag⁺; (g) Pré-Ativada com NaOH + Ag⁺; e (h) Pré-Ativada com Na₂CO₃ + Ag⁺.

Ao contrário do citado por algumas literaturas (MAGAÑA *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2006), não foi constatada a ocorrência de pontos mais claros na superfície das amostras tratadas com AgNO_3 , referentes ao agrupamento de nano ou micropartículas de prata metálica. Pode-se supor, desta forma, que o procedimento experimental proposto foi capaz de minimizar a redução dos íons Ag^+ em prata metálica.

A aparelhagem de microscopia eletrônica também permite uma análise pontual da composição química de uma determinada região das partículas apresentadas pelo MEV através da técnica de EDS. O EDS foi aplicado às bentonitas ativadas para uma comparação das suas composições quali e quantitativas relativas em comparação à bentonita sem tratamento, cujo resultado é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise química relativa por EDS das amostras de bentonita natural e ativadas sódicas.

AMOSTRA	Teores dos Elementos (%)							
	Si	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg	Ti
<i>Bentonita Natural</i>	59,70	17,60	6,86	0,28	2,81	1,09	1,54	0,70
<i>Bentonita Ativada NaOH</i>	40,74	15,27	12,66	-	1,38	1,93	2,20	2,92
<i>Bentonita Ativada Na_2CO_3</i>	39,33	16,03	13,75	-	1,42	3,04	2,34	-

Observando-se os resultados da Tabela 10, constata-se a ocorrência de troca dos cátions Ca^{2+} por Na^+ nas amostras submetidas à ativação alcalina, indicando que a substituição dos íons interplanares da argila pelos íons de sódio da solução foi bem sucedida.

A técnica também foi aplicada para as amostras tratadas com prata, onde foi observada uma relativa diminuição nos teores de sódio, paralelamente ao relativo aumento no conteúdo de prata, evidenciando uma troca positiva dos íons interplanares de Na^+ pelos de Ag^+ . Os teores de Ag^+ apresentados pelas amostras natural e ativadas com NaOH e Na_2CO_3 foram, respectivamente, 1,72%, 2,50% e 3,32%, o que demonstra que uma intercalação de prata posterior aos pré-tratamentos alcalinos permite uma maior captação de Ag^+ .

5.5 INCHAMENTO, CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA E ÁREA SUPERFICIAL

As propriedades de inchamento, capacidade de troca catiônica e

área superficial das bentonitas naturais e tratadas foram avaliadas de acordo com os procedimentos descritos no capítulo anterior. Os resultados podem ser conferidos na Tabela 11, que também apresenta os valores para as bentonitas comerciais. Estas avaliações não foram realizadas para as amostras intercaladas com prata, uma vez que estas propriedades não interferem no desempenho do produto final, de acordo com o escopo deste trabalho.

Tabela 11 - Resultado de inchamento e CTC das amostras naturais e tratadas.

AMOSTRA	Inchamento (ml/g)	CTC (meq/100g)	Área Superficial (m ² /g)
<i>Bentonita Natural</i>	2,0	42,5	33,9
<i>Bentonita Processada</i>	2,8	57,5	60,2
<i>Bentonita Sedimentada</i>	5,5	62,5	67,7
<i>Bentonita Ativada NaOH</i>	13,5	90,0	97,9
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃</i>	13,0	100,0	124,2
<i>Bent. Chocolate, PB*</i>	6,0	106,0	94,0
<i>Bent-Wyoming, EUA*</i>	25,0	62,0	51,0

(*Fonte: BALTAR *et al.*, 2003)

Para a variável resposta *inchamento*, algumas considerações podem ser feitas: a bentonita *natural* de Quatro Barras apresentou um índice de inchamento igual a 2 mL/g, o que é considerado um não-inchamento. Este valor é correspondente a apenas 8% do poder de expansão da bentonita de Wyoming, e é 3 vezes menor que o da bentonita ativada da Paraíba (apesar de que deve ser ressaltado que esta já é comercializada em sua forma ativada, ou seja, com maior conteúdo de sódio que a sua versão natural, o que justifica os elevados valores de suas propriedades). Com isto, é possível confirmar que as etapas de beneficiamentos mecânicos e químicos são indispensáveis para possibilitar a aplicação comercial da bentonita em estudo.

A amostra *processada* não apresentou uma melhora muito significativa em comparação à amostra natural. Isto indica que a remoção das impurezas pelo beneficiamento mecânico proposto não afetou muito a expansibilidade da argila. Por outro lado, a bentonita obtida pelo processo de *sedimentação* apresentou um considerável aumento no seu inchamento, elevando o seu valor em quase 3 vezes, o que pode ser atribuído à remoção da sílica livre existente em demasiado

na bentonita natural.

As amostras ativadas apresentaram índices de inchamento cerca de seis vezes maiores do que o da bentonita natural, e superaram a atuação de qualquer tratamento mecânico sobre esta propriedade. Este resultado aponta para uma substituição catiônica satisfatória com aumento do teor sódico da argila, o que acarreta em um maior poder de hidratação dos cátions interlamelares e, conseqüentemente, num maior afastamento das lamelas.

Com relação à *capacidade de troca de cátions* da bentonita, observa-se que o valor apresentado pela amostra natural também é menor do que a capacidade de troca de cátions de ambas as bentonitas comerciais, confirmando o baixo teor de montmorilonita da argila.

As bentonitas tratadas através dos dois beneficiamentos mecânicos apresentaram um CTC ligeiramente maior do que o da bentonita natural, visto que as impurezas e minerais associados removidos pelos beneficiamentos diminuem a capacidade de troca catiônica total da argila.

Os valores das amostras ativadas apresentaram valores até 2,3 vezes maiores do que o CTC da bentonita natural, e novamente superaram os valores obtidos através dos beneficiamentos mecânicos. Este resultado confirma que a troca dos cátions ocorreu de acordo com o esperado, e que o objetivo principal de aumentar o teor de Na^+ da argila foi alcançado.

A mesma tendência se observou para *área superficial* da bentonita, cujo valor da amostra natural também se mostrou menor do que os apresentados pelas bentonitas comerciais. É importante lembrar, porém, que os valores das bentonitas Chocolate e Wyoming foram determinados por uma outra metodologia, gerando valores um pouco menores do que os obtidos por adsorção com azul de metileno. Portanto, a diferença nos valores desta propriedade com relação à bentonita de Quatro Barras deve ser ainda maior.

Os tratamentos mecânicos causaram aumentos significativos e semelhantes para a propriedade, similar ao reportado por MAGAÑA *et al.* (2008), indicando que a presença dos minerais acessórios leva a formação dos aglomerados e diminuem as superfícies de contato disponíveis.

As ativações aumentaram consideravelmente os valores de área superficial, possivelmente porque o espaçamento interplanar se expandiu com a presença dos íons de sódio, permitindo o acesso às áreas internas do argilomineral.

Com o carbonato de sódio obteve-se o melhor resultado para as

propriedades tecnológicas. Isto é devido, provavelmente, à formação de um precipitado de carbonato de cálcio após a troca dos cátions, que aprisiona os cátions Ca^{2+} impedindo-os de participar novamente da troca catiônica.

O hidróxido de cálcio formado, pelo contrário, é bastante solúvel e permite que os seus cátions sejam permutados continuamente e reversivelmente pelos do argilomineral (GOMES, 1988, p.275). Entretanto, a ativação com o hidróxido de sódio proporcionou um resultado ligeiramente melhor para o inchamento, o que pode ser explicado pelo menor poder de coagulação do íon OH^- em relação ao íon NO_3^- (GOMES, 1988, p.290-292).

5.6 ADSORÇÃO DA PRATA

A partir da última etapa de beneficiamento, designou-se que as amostras de bentonita natural e das ativadas sódicas fossem tratadas com AgNO_3 , de modo a submetê-las a um processo de troca de cátions e promover a adsorção dos íons de Ag^+ .

Os perfis de equilíbrio de concentração de Ag^+ entre as fases sólida e líquida para as amostras natural e sódico-ativadas são apresentados no gráfico da Figura 28.

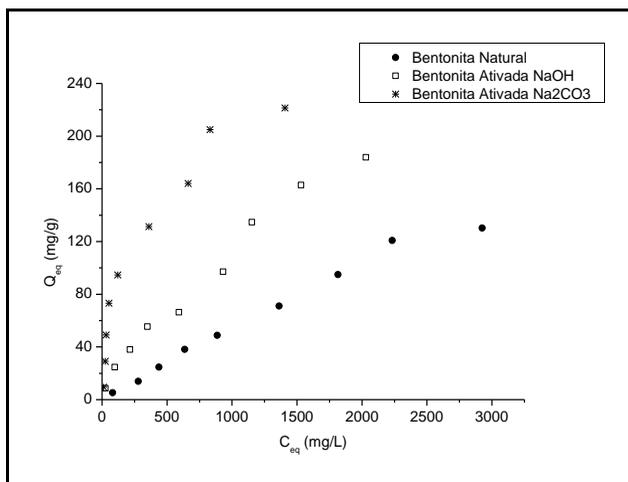


Figura 28 - Curva de equilíbrio da concentração de Ag^+ em fase sólida (Q_{eq}) e líquida (C_{eq}) para as amostras de bentonita natural (●), bentonita ativada com NaOH (□) e bentonita ativada com Na_2CO_3 (*).

Observa-se que a amostra que apresentou o melhor resultado de adsorção de prata foi a bentonita pré-ativada com o carbonato de sódio, já que demonstrou a maior capacidade de captação dos íons Ag^+ . Além disso, percebe-se o início da formação de um platô, o que indica que a saturação da superfície da argila é alcançado sob concentrações mais baixas de AgNO_3 .

Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, mas a linearidade segundo a isoterma de Langmuir não foi tão alta (R : 0,70 – 0,98). Desta forma, o modelo empírico de Freundlich foi considerado o mais adequado para a descrição do sistema em estudo, como mostrado nos gráficos das Figuras 29, 30 e 31, referentes à bentonita natural, à ativada com NaOH e à ativada com Na_2CO_3 .

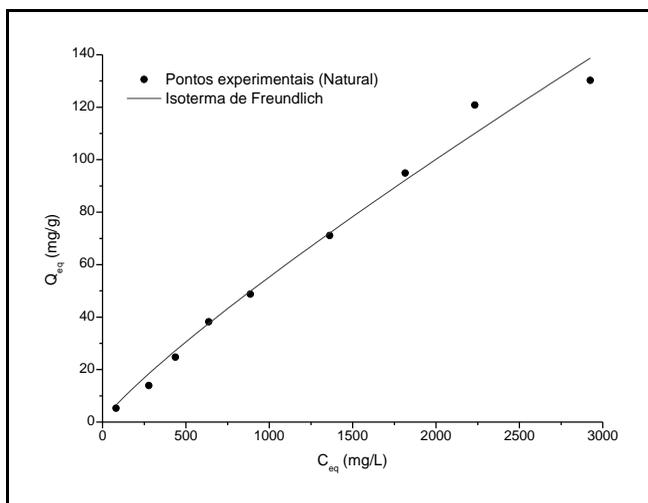


Figura 29 - Isoterma de adsorção da prata na bentonita natural ajustada ao modelo de Freundlich.

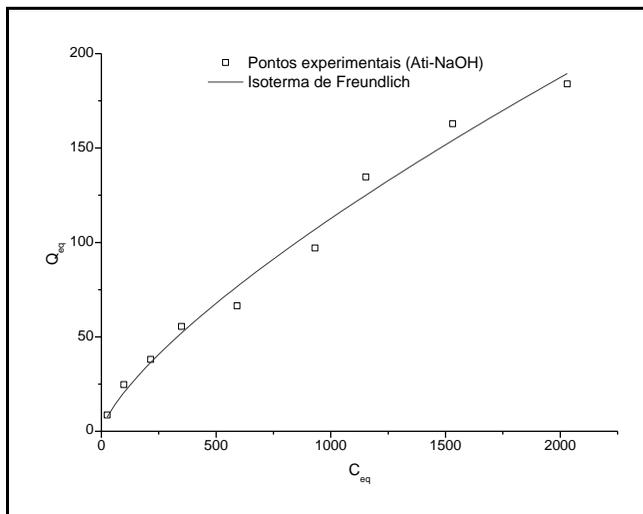


Figura 30 - Isotherma de adsorção da prata na bentonita pré-ativada com NaOH ajustada ao modelo de Freundlich.

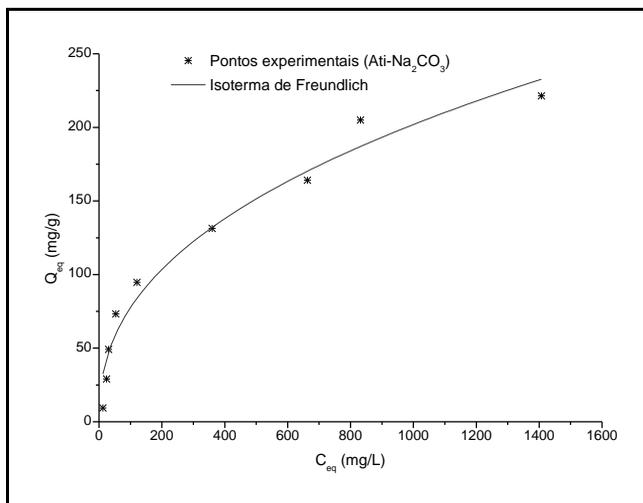


Figura 31 - Isotherma de adsorção da prata na bentonita pré-ativada com Na_2CO_3 ajustada ao modelo de Freundlich.

Analisando os gráficos, observa-se que a isoterma de Freundlich se ajustou muito bem aos dados experimentais para todas as amostras estudadas, o que se pode evidenciar pelos valores dos coeficientes de regressão linear (R), presentes na Tabela 12.

Este modelo não traz informações concretas sobre o mecanismo de adsorção, mas indica que a bentonita em estudo é dotada de uma estrutura superficial heterogênea, possibilitando a formação de multicamadas de adsorção provavelmente devido às diferentes energias de ligação apresentadas pelos seus sítios (PRAUS *et al.*, 2008).

Através dos parâmetros de reta obtidos a partir da linearização da Equação (9), que descreve matematicamente o modelo de Freundlich, determinam-se os coeficientes da isoterma, também apresentados na Tabela 12:

Tabela 12 - Coeficientes do modelo de Freundlich.

AMOSTRA	k_F (mg/g)(L/mg) ⁿ	N (adim)	R
<i>Bentonita Natural</i>	0,0827	0,936	0,9973
<i>Bentonita Ativada NaOH</i>	0,944	0,691	0,9963
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃</i>	4,987	0,556	0,9335

A capacidade da argila de adsorver uma espécie química, dada pela constante de equilíbrio k_F , é considerada elevada para valores acima de 1 mg/g (L/mg)ⁿ, o que demonstra que a ativação alcalina permitiu um significativo aumento na adsorção de prata com relação à argila natural, cujo poder adsorativo é bastante inferior. Este melhoramento pode ser observado principalmente com o Na₂CO₃.

Quanto ao parâmetro N , este deve ter um valor menor do que 1,0 para que a adsorção possa ser considerada favorável (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2006), o que ocorreu com todas as amostras. Por outro lado, também descreve a heterogeneidade da superfície da bentonita, de forma que pode-se notar que apresentou diminuições mediante os tratamentos. Isto pode ser confirmado também pelo decréscimo dos coeficientes de regressão linear, e indica que o modelo de Freundlich tende a se afastar do comportamento experimental das amostras pré-ativadas.

De acordo com a Equação (7), que determina o percentual de adsorção a partir do coeficiente de distribuição, é possível plotar o gráfico da Figura 32, que apresenta a quantidade relativa de prata adsorvida pela concentração inicial de AgNO₃, segundo a capacidade de retenção da argila.

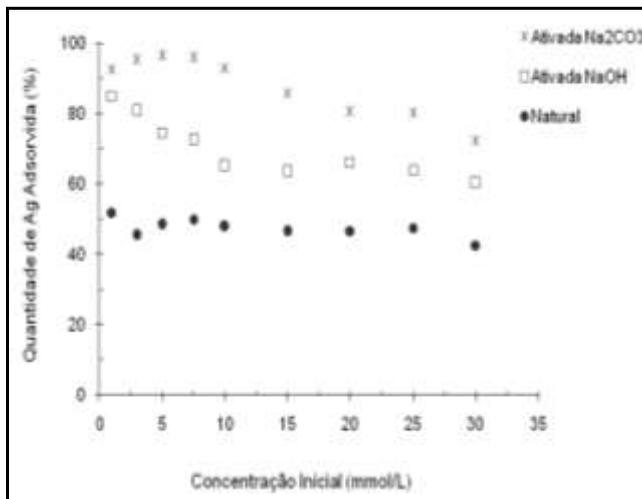


Figura 32 - Percentual de prata adsorvida pelas amostras de bentonita natural e sódico-ativadas.

A aplicação dos processos de ativação proporcionou aumentos consideráveis no percentual de prata adsorvida e, novamente, a reação com o carbonato de sódio proporcionou os melhores resultados, chegando próximo à capacidade de adsorção total da bentonita.

Finalmente, considerando que a adsorção dos íons de prata e a sua estabilidade como espécie iônica depende do pH do sistema, o controle e estudo deste parâmetro foi realizado durante os ensaios. Desta forma, a variação dos pHs segundo as diferentes concentrações de prata para a bentonita natural é apresentada no gráfico da Figura 33.

Da mesma forma, a variação de pH para as amostras naturais e sódico-ativadas, antes e após 1 h de agitação com o nitrato de prata, estão ilustradas na Figura 34.

O pH das soluções de prata teve como tendência decrescer à medida que a argila era adicionada ao sistema, uma vez que o pH da suspensão de argila é naturalmente baixo (3,4), e também com o aumento da concentração inicial de prata e ligeiramente com o tempo de agitação. De modo geral, as suspensões apresentaram pHs entre 3,9 e 5,2 para todas as concentrações utilizadas, com valores muito abaixo de 9,0. Com isto, a precipitação na forma de hidróxido de prata e a sua posterior decomposição em Ag_2O (como um precipitado escuro) puderam ser evitadas (DÍAZ *et al.*, 2009; MARTÍ *et al.*, 1998, p. 420-422) e, desta forma, a atividade antimicrobiana da argila foi preservada.

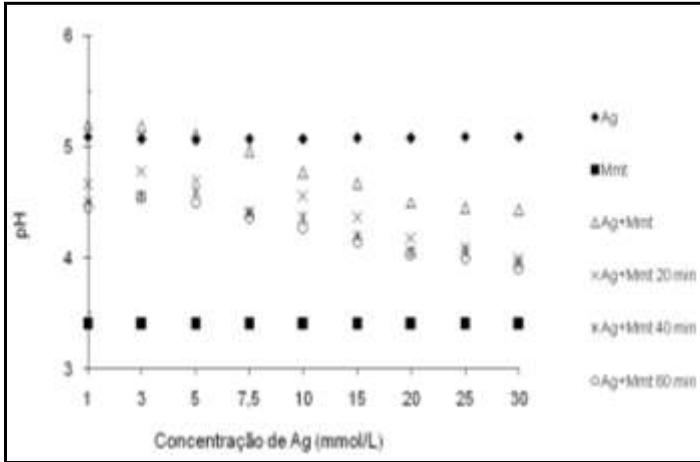


Figura 33 - Relação entre pH, concentração inicial de prata e tempo de mistura com a bentonita natural.

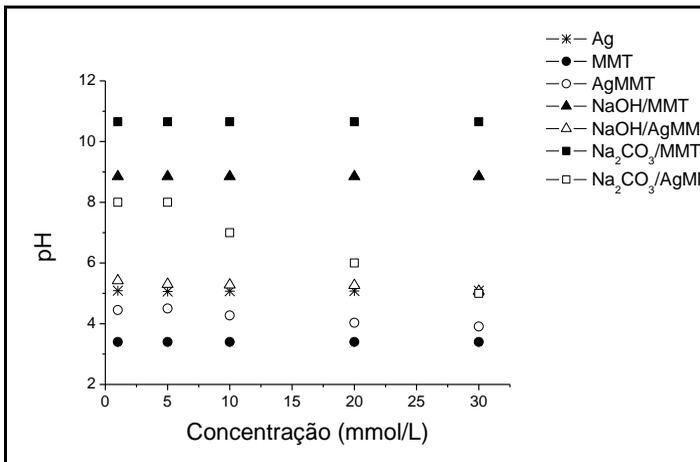


Figura 34 - Variação do pH em função da concentração inicial de prata para as amostras de bentonita segundo os tratamentos.

O mesmo ocorreu com as bentonitas sódico-ativadas, cujos pHs ficaram abaixo de 8,0 após 1 hora de agitação com a solução de nitrato de prata, ainda que os valores de pH das suspensões fossem superiores aos da argila natural (entre 8,0 e 11,0).

5.7 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

As amostras de bentonita natural e das ativadas sódicas tratadas com AgNO_3 foram avaliadas segundo as propriedades antibacterianas adquiridas.

A avaliação desta etapa foi realizada por meio dos testes microbiológicos de Disco-Difusão em Ágar e de Concentração Mínima Inibitória. As bactérias utilizadas no ensaio foram a *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, incluindo assim a atuação do material sobre microorganismos bacterianos dos tipos Gram-positivo e Gram-negativo.

5.7.1 Disco-Difusão em Ágar

Os valores médios dos diâmetros das zonas de inibição finais e os comprimentos dos anéis de difusão determinados pelos testes de disco-difusão em ágar estão presentes nas Tabelas 13 e 14, referentes às amostras sob a forma de pó e sob a forma de suspensões, respectivamente. As bentonitas naturais e submetidas aos pré-tratamentos sem prata não apresentaram nenhuma atividade antibacteriana, ou seja, se mostraram completamente inócuas ambos os microorganismos.

Os resultados das atividades antibacterianas da bentonita natural tratada com prata estão de acordo com os resultados apresentados por ÖZDEMİR *et al.* (2010), onde foi reportado um anel de inibição de 2,0 a 3,0 mm para amostras de Ag^+ -montmorillonitas sobre as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa*. São também compatíveis com os resultados de MAGAÑA *et al.* (2008), que obtiveram diâmetros de difusão entre 2,0-2,5 mm sobre a bactéria *E. coli* a partir de amostras de Ag^+ -montmorillonitas pré-tratadas por moagem e calcinação. Desta forma, os valores apresentados pela bentonita de Quatro Barras podem ser considerados razoáveis, uma vez que a amostra de argila precursora estava em sua condição natural, sem qualquer tipo de tratamento.

As amostras de bentonita com prata que foram submetidas aos pré-tratamentos, por outro lado, apresentaram aumentos bastante significativos nos diâmetros dos halos, elevando em cerca de 3,0 mm as zonas de inibição formadas. Em especial, as bentonitas previamente ativadas com o carbonato de sódio, o que já era esperado uma vez que estas amostras apresentaram uma maior capacidade de adsorção de prata, acarretando em um maior poder de inibição aos microorganismos.

Tabela 13 - Atividade antimicrobiana das amostras de bentonita natural e modificadas em pó.

AMOSTRA (Pó)	DIÂMETROS DOS HALOS (mm)					
	<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	Média	Difusão*	SD	Média	Difusão*	SD
<i>Bentonita Natural</i> – Ag ⁺	9,00	2,00	0,00	9,33	2,33	0,58
<i>Bentonita Ativada NaOH</i> – Ag ⁺	11,67	4,67	0,58	10,67	3,67	1,15
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃</i> – Ag ⁺	12,33	5,33	0,58	11,67	4,67	1,53

* Para um diâmetro de furo igual a 7,00 mm.

Tabela 14 - Atividade antimicrobiana das amostras de bentonita natural e modificadas em suspensão.

AMOSTRA (Suspensão)	DIÂMETROS DOS HALOS (mm)					
	<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	Média	Difusão*	SD	Média	Difusão*	SD
<i>Bentonita Natural</i> – Ag ⁺	-	-	-	-	-	-
<i>Bentonita Ativada NaOH</i> – Ag ⁺	10,67	3,67	1,15	10,00	3,00	1,00
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃</i> – Ag ⁺	10,33	3,33	1,53	10,67	3,67	0,58

* Para um diâmetro de furo igual a 7,00 mm.

A atividade das amostras dispostas sob a forma de suspensões obteve atividade ligeiramente menor do que as das argilas em pó, o que pode ser devido à alta instabilidade dos íons de prata em soluções aquosas, que pode levar a formação da prata metálica de baixa ação antimicrobiana.

As imagens das Figuras 35 e 36 são representativas da formação de halos de inibição formados pelas amostras natural, ativadas com NaOH e com Na₂CO₃, e tratadas com prata. Através das imagens, pode se visualizar as placas contendo as colônias bacterianas em estudo. Em cada uma foram dispostos furos contendo o material argiloso natural e o modificado com prata. Como foi comentado no capítulo anterior, quando ocorre inibição do crescimento da bactéria, i.e., tem-se uma atuação antimicrobiana efetiva, um halo mais escuro destaca-se ao redor do disco de argila. Caso não se consiga distinguir visualmente nenhum limite entre a amostra e a cultura, comprova-se a não ocorrência de atividade antibacteriana.

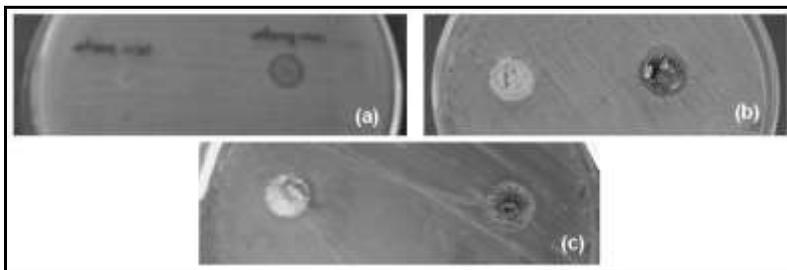


Figura 35 - Teste de disco-difusão em ágar para a bactéria *Staphylococcus aureus*: (a) NAT e NAT-Ag⁺; (b) ATI-Na₂CO₃ e ATI-Na₂CO₃-Ag⁺; (c) ATI-NaOH e ATI-NaOH-Ag⁺.

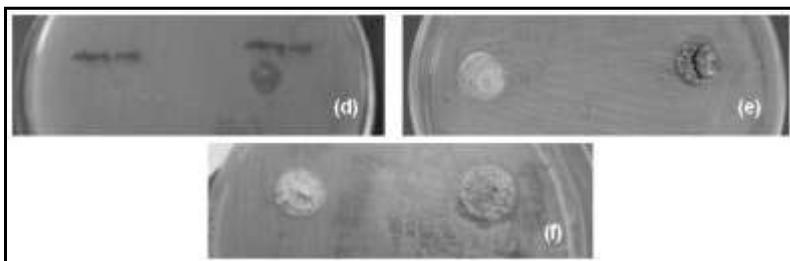


Figura 36 - Teste de disco-difusão em ágar para a bactéria *Escherichia coli*: (a) NAT e NAT-Ag⁺; (b) ATI-Na₂CO₃ e ATI-Na₂CO₃-Ag⁺; (c) ATI-NaOH e ATI-NaOH-Ag⁺.

Segundo o que pode ser visto pelas imagens, não há a presença de halo nos discos formados pela bentonita natural ou pelas pré-tratadas, o que atesta a não existência de qualquer potencial bactericida de tais amostras, para qualquer uma das bactérias testadas. Estes testes controle demonstram que a bentonita original não apresenta qualquer propriedade antibacteriana própria, o que a torna adequada para comparar a atuação de cada tratamento aplicado para este fim.

Em oposto, a ocorrência evidente de halo em volta das argilas tratadas com prata indica uma performance antibacteriana eficiente sobre todos os microorganismos utilizados. Em algumas imagens, especialmente nas das amostras em suspensão, as argilas apresentaram um aspecto metalizado na superfície, caracterizando uma possível exudação da prata (redução para prata metálica e difusão para a superfície externa das partículas). Isto reafirma que as amostras dispersadas em soluções aquosas apresentam uma maior instabilidade quanto à fase iônica, o que pode significar uma redução no potencial antimicrobiano.

5.7.2 Concentração Mínima Inibitória

Os valores médios referentes às menores concentrações de amostra (bentonita natural e bentonitas pré-ativadas com sódio, e suas respectivas argilas tratadas com prata) capazes de inibir o crescimento das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* constam na Tabela 15, juntamente com os desvios padrões de cada item. Os campos que não apresentam valor (-) representam os testes em que não foi observada a inibição do crescimento para concentrações até 1000 µg/mL.

Tabela 15 - Concentração mínima inibitória das amostras de bentonita natural e modificadas com Ag.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (µg/mL)			
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Escherichia coli</i>	
	Média	SD	Média	SD
<i>Bentonita Natural</i>	-	-	-	-
<i>Bentonita Natural – Ag⁺</i>	-	-	-	-
<i>Bentonita Ativada NaOH</i>	-	-	-	-
<i>Bentonita Ativada NaOH – Ag⁺</i>	416,67	144,34	1000,00	0,00
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃</i>	-	-	-	-
<i>Bentonita Ativada Na₂CO₃ – Ag⁺</i>	250,00	0,00	500,00	0,00

De acordo com o mostrado pela Tabela 15, a bentonita natural não apresentou inibição para as bactérias em estudo, mesmo quando tratada com prata. As modificadas com prata a partir de argilas pré-ativadas com sódio, ao contrário, apresentaram concentrações de inibição bastante satisfatórias, especialmente a amostra pré-ativada com o Na₂CO₃. Estes resultados estão coerentes com os obtidos da literatura: MALACHOVÁ *et al.* (2009) reportaram uma CMI de 0,87 mg de uma Ag-montmorilonita sobre a *E. coli*, ao passo que MAGAÑA *et al.* obtiveram valores entre 1,0 e 2,5 mg de montmorilonitas modificadas com prata e previamente tratadas por processos de moagem e calcinação, respectivamente.

6 CONCLUSÕES

A proposta principal deste trabalho refere-se ao desenvolvimento e obtenção de um material antibacteriano a partir de uma argila nacional. Desta forma, a escolha da metodologia e dos materiais empregados foi direcionada à possibilidade de sua implementação na indústria.

Neste contexto, tanto a argila utilizada (bentonita policatiônica com alto teor de impurezas e de baixo valor comercial) como os métodos de beneficiamento propostos foram selecionados de modo a não atribuir um custo elevado ao processo a que o material final possa ser adicionado.

Os resultados referentes ao aspecto tecnológico mostraram potencial, tanto quanto aos pré-tratamentos mecânicos e químicos, assim como também quanto à incorporação das propriedades antimicrobianas. Desta forma, há possibilidades de beneficiar o material natural nacional, ampliando o seu campo de atuação e agregando valor ao seu custo econômico.

Quanto ao aspecto científico, o ineditismo do estudo residiu na aplicação de pré-tratamentos de ativação alcalina para transformar bentonitas naturalmente policatiônicas em argilas sódicas e, com isto, proporcionar maior captação de íons de prata, corroborando para o aumento do potencial antimicrobiano. Para tanto, foram avaliados os efeitos de cada pré-tratamento na incorporação de prata na argila, além de estudos acerca dos processos de adsorção envolvidos nas reações de troca catiônica da prata.

Conclui-se que as etapas de beneficiamento químico e mecânico favoreceram a intercalação da prata na argila, em especial, a ativação alcalina com carbonato de sódio – que se mostrou indispensável no tratamento de bentonitas destinadas à modificação com a prata.

Também se indica a aplicação deste material como aditivo para rações animais, de modo que se possa ter uma atuação conjunta das atividades antimicrobianas da bentonita modificada, integrada à função como sequestrante de micotoxinas. Entretanto, para que se possa aplicar efetivamente a bentonita como composto antimicrobiano de rações, é necessário realizar estudos sobre a adsorção de micotoxinas na bentonita de Quatro Barras, cuja onerosidade e complexidade da técnica analítica em questão inviabilizou a sua realização neste trabalho. Além disso, também é de extrema importância avaliar o potencial antifúngico da bentonita com prata, assim como testar uma possível ocorrência de genotoxicidade destes materiais, ou seja, possíveis perturbações tóxicas e danosas sobre o DNA de organismos animais e vegetais que possam limitar ou impedir a utilização do material formado.

REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E.; Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, Vol. 37, p. 1619-1627, 2003.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C.; Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, Vol. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ANGIOLETTO, E.; **Desenvolvimento de processo de fabricação de cerâmicas com propriedades antimicrobianas**. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

ANTUNES, A.; PEREIRA JR., N.; EBOLE, M. F.; **Gestão em biotecnologia**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2006.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; NETO, A. A.; LUZ, A. B.; **Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras**. In: Anais do XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA (XIX ENTMMME), Recife/PE, Novembro de 2002.

AVILA, H.; SMANIA, E.; MONACHE, F.; SMANIA JUNIOR, A.; Structure activity relationship of antibacterial chalcones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Vol. 16, p. 9790-9794, 2008.

AYARI, F.; SRASRA, E.; TRABELSI-AYADI, M.; Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents. **Desalination**, Vol. 206, p. 270-278, 2007.

BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; ARANHA, I.B.; Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In: **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**, Cap. 2, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), p. 22-45, 2003.

BATINA, P. N.; LOPES, S. T. A.; SANTURIO, J. M.; SOUZA, C.; MARTINS, D. B.; Efeitos da adição de montmorilonita sódica na dieta sobre o perfil bioquímico de frangos de corte intoxicados com aflatoxina. **Ciência Rural**, Vol. 35, n. 4, p. 826-831, 2005.

BELLO, J. A. P.; Superfície específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. **Revista Colombiana de Química**, Vol. 26, n. 1, 1997.

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

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E.; Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 149, p. 242-248, 2009.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUSA SANTOS, H.; Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, Vol. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

COLEMAN, N. J.; BISHOP, A. H.; BOOTH, S. E.; NICHOLSON, J. W.; Ag⁺- and Zn²⁺-exchange kinetics and antimicrobial properties of 11 Å tobermorites. **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 29, p. 1109-1117, 2009.

COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F.; Preparação e caracterização de organobentonita modificada com lonenos alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 15, n. 3, p. 212-217, 2005.

CROOKS, J. E.; EL-DALY, H.; EL-SHEIKH, M. Y.; HABIB, A. M.; ZAKI, A. B.; Kinetics of ion-exchange on montmorillonite clays. **International Journal of Chemical Kinetics**, Vol. 25, p. 161-168, 1993.

DÍAZ, M.; BARBA, F.; MIRANDA, M.; GUITIÁN, F.; TORRECILLAS, R.; MOYA, J. S.; Synthesis and antimicrobial activity of a silver-hydroxyapatite nanocomposite. **Journal of Nanomaterials**, Vol. 2009, n. 18, p. 1-6, 2009.

ERDOĞAN, B.; DEMIRCI, S.; Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties. **Applied Clay Science**, Vol. 10, p. 401-410, 1996.

FENG, Q. L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T. N.; KIM, J. O.; A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Biomedical Materials Research**, Vol. 52, p. 662-668, 2000.

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

FINBERG, R. W.; MOELLERING, R. C.; TALLY, F. P.; CRAIG, W. A.; PANKEY, G. A.; DELLINGER, E. P.; WEST, M. A.; JOSHI, M.; LINDEN, P. K.; ROLSTON, K. V.; ROTSCHAFER, J. C.; RYBAK, M. J.; The importance of bactericidal drugs: Future directions in infectious disease. **Clinical Infectious Diseases**, Vol. 39, p. 1314–1320, 2004.

FOSTER, M. D.; The relation between composition and swelling in clays. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 3, n. 1, p. 205-220, 1954.

FRAJNDLICH, E. U. C.; RIELLA, H. G.; Processamento físico-químico da bentonita Paraná. **Projeto de Pesquisa**, Ipen, 2006.

FUENTEFRIA, D. B.; FERREIRA, A. E.; GRÄF, T.; CORÇÃO, G.; *Pseudomonas aeruginosa*: Disseminação de resistência antimicrobiana em efluente hospitalar e água superficial. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, Vol. 41, n. 5, p. 470-473, 2008.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R.; **Scanning electron microscopy and X-ray microanalyses**. 3° Ed., Springer Science, 2003.

GOMES, C. F.; **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A.; Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas

bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. **Revista de Geologia**, Vol. 16, n. 1, p. 35-48, 2003.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G.; Adsorption of Ni(II) on clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 295, p. 21-32, 2006.

HASSAN, M. S.; ABDEL-KHALEK, N. A.; Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. **Applied Clay Science**, Vol. 13, p. 99-115, 1998.

HU, C.; XIA, M.; Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K₈₈. **Applied Clay Science**, Vol. 31, p. 180-184, 2006.

HUGO, W. B.; A brief history of heat and chemical preservation and disinfection. **Journal of Applied Bacteriology**, Vol. 71, p. 9-18, 1991.

HUWIG, A.; FREIMUND, S.; KÄPPELI, O.; DUTLER, H.; Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents. **Toxicology Letters**, Vol. 122, p. 179-188, 2001.

INEL, O.; TÜMSEK, F.; The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**, Vol. 24, p. 9-19, 2000.

JOZEFACIUK, G.; BOWANKO, G.; Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 50, n. 6, p. 771-783, 2002.

KAHR, G.; MADSEN, F. T.; Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, Vol. 9, p. 327-336, 1995.

KELLER-BESREST, F.; BENAZETH, S.; SOULEAU, C. Pharmaceutical silver doped clays: an EXAFS study from silver to silicon K-edges absorption. **Journal de Physique IV**, Vol. 4, p. 299-302, 1994.

KHAN, S. A.; REHMAN, R.; KHAN, M. A.; Adsorption of chromium

(III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. **Waste Management**, Vol. 15, n. 4, p. 271-282, 1995.

LAHAV, N.; EHRLICH, S. The influence of bentonite and attapulgite on the aggregation of microorganisms and organic matter. **Hydrobiologia**, Vol. 20, n. 1, p. 110-113, 1962.

LAIRD, D. A.; Influence of layer charge on swelling of smectites. **Applied Clay Science**, Vol. 34, p. 74-87, 2006.

LAZZARI, A. M.; VARGAS, A. C.; DUTRA, V.; GRAÇA, D. L.; HEADLEY, S. A.; COSTA, M. M.; Agentes infecciosos isolados de *Chinchilla laniger*. **Ciência Rural**, Vol. 31, n. 2, p. 337-340, 2001.

LI, B.; YU, S.; HWANG, J. Y.; SHI, S.; Antibacterial vermiculite nano-material. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, Vol. 1, n. 1, p. 61-68, 2002.

LORENZI, E. S.; **Vidros bactericidas no tratamento microbiológico de água**. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

LOPES, J. M.; RUTZ, F.; MALLMANN, C. A.; TOLEDO, G. S. P.; Adição de bentonita sódica como adsorvente de aflatoxinas em rações de frangos de corte. **Ciência Rural**, Vol. 36, n. 5, p. 1594-1599, 2006.

LUZ, A. B.; LINS, F. F.; **Rochas e minerais industriais: Usos e especificações**. 1ª Edição, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2005.

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

MALACHOVÁ, K.; PRAUS, P.; PAVLÍČKOVÁ, Z.; TURICOVÁ, M.; Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonite. **Applied Clay Science**, Vol. 43, p. 364-368, 2009.

MARTÍ, F. B.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H.;
Química analítica cualitativa. 16° Ed., Madri: International Thomson
Publishing Paraninfo, 1998.

MATSUMURA, Y.; YOSHIKATA, K.; KUNISAKI, S.; TSUCHIDO,
T.; Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with
that of silver nitrate. **Applied and Environmental Microbiology**, Vol.
69, n. 7, p. 4278-4281, 2003.

MEIRA, J. M. L.; Argilas: O que são, suas propriedades e
classificações. **Comunicações Técnicas – VISA Consultores**, 2001.

MIAZZO, R.; PERALTA, M. F.; MAGNOLI, C.; SALVANO, M.;
FERRERO, S.; CHIACCHIERA, S. M.; CARVALHO, E. C. Q.; ROSA,
C. A. R.; DALCERO, A.; Efficacy of sodium bentonite as a detoxifier
of broiler feed contaminated with aflatoxin and fumonisin. **Poultry
Science**, Vol. 84, n. 1, p. 1-8, 2005.

MICOTOXINAS: Não são problemas exclusivos de suínos e aves.
Feeding Times, Vol. 4, n. 1, 1999.

MORAES, D. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ROCHA
FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R.; Mineralogy and chemistry of a new
bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil.
Applied Clay Science, Vol. 48, p. 475-480, 2010.

MOSSER-RUCK, R.; CATHELINÉAU, M.; Experimental
transformation of Na,Ca-smectite under basic conditions at 150°C.
Applied Clay Science, Vol. 26, p. 259-273, 2004.

NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F.; The effects of
exchanged cation, compression, heating and hydration on textural
properties of bulk bentonite and its corresponding purified
montmorillonite. **Applied Clay Science**, Vol. 22, n. 4, p. 153-168, 2003.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.;
CAVALHEIRO, C. C. S.; Interações entre corantes e argilas em
suspensão aquosa. **Química Nova**, Vol. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

OGWADA, R. A.; SPARKS, D. L.; Kinetics of ion exchange on clay
minerals and soil: II. Elucidation of rate-limiting steps. **Soil Sci. Soc.**

Am.nd Interface Science., Vol. 50, p. 1162-1164, 1986.

OHASHI, F.; OYA, A.; Antimicrobial and antifungal agents derived from clay minerals. **Journal of Materials Science**, Vol. 27, p. 5027-5030, 1992.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. A. P. L. V.; Revisão: Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Vol. 7, n. 2, p. 161-165, 2004.

ÖZDEMİR, G.; LIMONCU, M. H.; YAPAR, S.; The antibacterial effect of heavy metal and cetylpridinium-exchanged montmorillonites. **Applied Clay Science**, Vol. 48, p. 319-323, 2010.

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

RADOJEVIĆ, Z.; MITROVIĆ, A.; Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism. **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 27, p. 1691-1695, 2007.

REZENDE, M. M.; Bentonita. **Sumário Mineral Brasileiro 2008**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C.; Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, Vol. 50, p. 190-196, 2004.

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., MOURA G. B. G., BRYN M. E. P., RIELLA H. G.; **Emprego do planejamento fatorial para estudo dos efeitos do reagente, concentração e tempo de agitação no processo de ativação alcalina de bentonitas**. In: 52° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (52° CBC), Florianópolis-SC, Junho de 2008.

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., KUHNEN N. C., RIELLA H. G.; Characterization and mechanical beneficiation of a Brazilian bentonite. **Applied Clay Science**, (aceito para publicação), 2011.

ROSÁRIO J. A., SOUZA P. M., LINHARES R. H., CORDORA V. H. S., GUSATTI M., SILVA L. A., LIMA R. B., PICH C. T., KUHNEN N. C., RIELLA H. G.; **Influência de pré-tratamentos sobre a atividade antimicrobiana de bentonitas tratadas com prata**. In: 54° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (54° CBC), Maio de 2010, Foz do Iguaçu-PR.

ROSSETTO, E.; ROSA, B.; PENHA, F. G.; PERGUER, S. B. C.; Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, Vol. 32, n. 8, 2009.

SAGA, T.; YAMAGUCHI, K.; History of antimicrobial agents and resistant bacteria. **Japan Medical Association Journal**, Vol. 52, n. 2, p. 103-108, 2009.

SANTURIO, J. M.; MALLMANN, C. A.; ROSA, A. P.; APPEL, G.; HEER, A.; DAGEFÖRDE, S.; BÖTTCHER, M.; Effect of sodium bentonite on the performance and blood variables of broiler chickens intoxicated with aflatoxins. **British Poultry Science**, Vol. 40, p. 115-119, 1999.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZWEILER, J.; **Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por redes neurais**. In: Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks, p. 396-399, 1999.

SMITH, J. A.; JAFFÉ, P. R.; CHLOU, C. T.; Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. **Environmental Science & Technology**, Vol. 24, p. 1167-1172, 1990.

SOUZA SANTOS, P.; **Tecnologia de argilas, Aplicada às argilas brasileiras. Vol. 1: Fundamentos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1975a.

SOUZA SANTOS, P.; **Tecnologia de argilas, Aplicada às argilas brasileiras. Vol. 2: Aplicações**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1975b.

SUZUKI, M.; **Adsorption Engineering – Chemical Engineering Monographs, Vol. 25**. Tóquio: Kodansha LTD., 1990.

THOMÉ, I. P. S.; **Avaliação *in vitro* da utilização de cateteres urinários com aditivo antimicrobiano.** Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciências da Saúde. Criciúma: Centro de Ciências da Saúde da Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina, 2007.

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

VALGAS, C.; SOUZA, S. M.; SMÂNIA, E. F. A.; SMÂNIA JUNIOR, A.; Screening methods to determine antibacterial activity of natural products. **Brazilian Journal of Microbiology**, Vol. 38, p. 370-380, 2007.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, Vol. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

VLASOVA, M.; LEON, I.; MÉNDEZ, Y. E.; DOMINGUEZ-PATIÑO, G.; KAKAZEY, M.; DOMINGUEZ-PATIÑO, M.; NIKOLIC, M. V.; RISTIC, M. M.; Monitoring of transformations in bentonite after NaOH-TMA treatment. **Ceramics International**, Vol. 33, p. 405-412, 2007.

WELTJE, G. J.; TJALLINGII, R.; Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. **Earth and Planetary Science Letters**, Vol. 274, p. 423-438, 2008.

YILDIZ, N.; ÇALIMLI, A.; SARIKAYA, Y.; The characterization of Na₂CO₃ activated Kütahya bentonite. **Turkish Journal of Chemistry**, Vol. 23, p. 309-317, 1999a.

YILDIZ, N.; SARIKAYA, Y.; ÇALIMLI, A.; The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃-activated Kütahya bentonite. **Applied Clay Science**, Vol. 14, p. 319-327, 1999b.

ZHAO, D.; ZHOU, J.; LIU, N.; Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior. **Applied Clay Science**, Vol. 33, p. 161-170, 2006.

APÊNDICE A- PUBLICAÇÕES

O atual capítulo lista todas as publicações realizadas no decorrer desta tese e relativas ao trabalho executado pela autora.

1 Congressos Nacionais

1.1 Resumos Expandidos

ROSÁRIO J. A., FÁVERI R. F., BRYN M. E. P., GUSATTI M., MUNDSTOCK K. B., RIELLA H. G. **Alkaline activation in bentonitic clay from Quatro Barras/PR, Brazil.** In: VI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISAS EM MATERIAIS (VI SBPMat), Outubro de 2007, Natal-RN.

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., MUNDSTOCK K. B., RIELLA H. G. **Characterization and beneficiation of bentonite from Quatro Barras/PR, Brazil.** In: VI ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISAS EM MATERIAIS (VI SBPMat), Outubro de 2007, Natal-RN.

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., BRYN M. E. P., MUNDSTOCK K. B., GUSATTI M., RIELLA H. G. **Tratamento mecanoquímico de argila bentonítica.** In: XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL (XV SBQSul), Novembro de 2007, Ponta Grossa-PR.

1.2 Trabalhos Completos

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., MOURA G. B. G., BRYN M. E. P., RIELLA H. G. **Emprego do planejamento fatorial para estudo dos efeitos do reagente, concentração e tempo de agitação no processo de ativação alcalina de bentonitas.** In: 52° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (52° CBC), Junho de 2008, Florianópolis-SC.

ROSÁRIO J. A., SOUZA P. M., LINHARES R. H., CORDORA V. H. S., GUSATTI M., SILVA L. A., LIMA R. B., PICH C. T., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. **Influência de pré-tratamentos sobre a atividade antimicrobiana de bentonitas tratadas com prata.** In: 54° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (54° CBC), Maio de 2010, Foz do Iguaçu-PR.

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., SILVA L. A.,

LIMA R. B., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. **Estudo da adsorção de prata em argila bentonita.** In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ-2010), Setembro de 2010, Foz do Iguaçu-PR.

Aceitos para Publicação

ROSÁRIO J. A., SOUZA P. M., LINHARES R. H., CORDORA V. H. S., GUSATTI M., SILVA L. A., LIMA R. B., MILIOLI C. C., PICH C. T., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. **Atividade antimicrobiana de Ag-bentonitas pré-ativadas com NaOH.** In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (19º CBECiMat), Novembro de 2010, Campos do Jordão-SP.

2 Congressos Internacionais

2.1 Resumos Expandidos

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., SILVA L. A., BRYN M. E. P., GUSATTI M., RIELLA H. G. **Influence of diverse treatments over swelling on bentonites.** In: 14º INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE (XIV ICC), Junho de 2009, Castellana Gerostrata-Itália.

2.2 Trabalhos Completos

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., RIELLA H. G. **Beneficiamento do teor sódico da bentonita de Quatro Barras.** In: 5º CONGRESSO LUSO-MOÇAMBICANO DE ENGENHARIA (CLME5), Setembro de 2008, Maputo-Moçambique.

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., MOURA G. B. G., BRYN M. E. P., RIELLA H. G. **Estudo reológico de suspensões bentoníticas sob diferentes tratamentos.** In: XVI JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA AUGM (XVI JJI), Outubro de 2008, Montevideu-Uruguai.

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., RIELLA H. G. **Synthesis of Ag-treated bentonite.** In: 9º INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING (ICheaP-9), Maio de 2009, Roma-Itália.

ROSÁRIO J. A., SILVA L. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M.,

LIMA R. B., BRYN M. E. P., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. **Influence of alkaline activation over swelling and cation exchange capacity on bentonites.** In: 7° INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY (PTECH 2009), Novembro de 2009, Atibaia-SP.

Aceitos para Publicação

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. **Rheological study of bentonite suspensions under different treatments.** In: 10° INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING (ICheaP-10), Maio de 2011, Florença-Itália.

3 Periódicos Internacionais

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., RIELLA H. G. Synthesis of silver-treated bentonite: Evaluation of its antibacterial properties. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, Vol. 17, p. 1795-1800, 2009. DOI: 10.3303/CET0917300.

ROSÁRIO J. A., SILVA L. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., LIMA R. B., BRYN M. E. P., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. Influence of alkaline activation over swelling and cation exchange capacity on bentonites. **MATERIALS SCIENCE FORUM**, Vols. 660-661, p. 1064-1069, 2010. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.1064.

Aceitos para Publicação

ROSÁRIO J. A., SOUZA P. M., LINHARES R. H., CORDORA V. H. S., GUSATTI M., SILVA L. A., LIMA R. B., MILIOLI C. C., PICH C. T., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. Antimicrobial activity of Ag-bentonites pre-activated with NaOH. **MATERIALS RESEARCH**, 2011.

ROSÁRIO J. A., MOURA G. B. G., GUSATTI M., KUHNEN N. C., RIELLA H. G. Characterization and mechanical beneficiation of a Brazilian bentonite. **APPLIED CLAY SCIENCE**, 2011.