



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos
contendo grupo mercaptopropil aplicadas como
agentes antimicrobianos**

Luís Humberto de Oliveira



João Pessoa - Brasil

Fevereiro - 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos

Luís Humberto de Oliveira*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação e Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

Orientador (a): Prof^a Dr^a **Maria Gardênnia da Fonseca**

***Bolsista CAPES**

João Pessoa - Brasil

Fevereiro - 2017

O48v Oliveira, Luís Humberto de.

Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos / Luís Humberto de Oliveira.- João Pessoa, 2017.

93 f.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

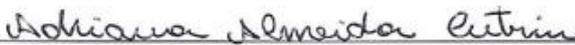
UFPB/BC

CDU – 553.678(043)

Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicados como agentes antimicrobianos.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Luís Humberto de Oliveira e aprovada pela banca examinadora em 14 de fevereiro de 2017.


Prof^ª Dr^ª Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente


Profa. Dra. Adriana Almeida Cutrim
Examinadora


Prof^ª Dr^ª Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora

No dia em que o homem se der conta de seus profundos equívocos, terá terminado o progresso da ciência.

Marie Curie

A meu Pai Erasmo, minha mãe Severina, a meus irmãos Marcos Paulo e
Rafaela e à minha esposa Raquel, pela compreensão e apoio durante toda
essa jornada

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a Deus, pela saúde, sabedoria e oportunidade de realizar esse trabalho.
- ✓ Aos meus pais e meus irmãos pelo amor, apoio e confiança que me foi dado durante todos esses anos.
- ✓ A minha esposa, Raquel Alencar, pelo carinho, apoio e compreensão.
- ✓ A professora Maria Gardênnia da Fonseca, pela acolhida em seu grupo de pesquisa e pela valiosa orientação.
- ✓ Aos companheiros de grupo: Denise, Graycy, Mariana, Líbia, Leo, Wanderson, Cleibson, Deoclécio, Rafael, Gilmário, Saloana, Alexandra, Nadja Laís, Suelen, Juliana, João, Alex, Luzia, Arnayra, Anderson, Raysa, Kiko, Vanúbia e Katiane que são amigos excepcionais.
- ✓ Ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) pelas análises termogravimétricas.
- ✓ Ao professor Edson Cavalcanti da Silva Filho (UFPI) pelos testes antibacterianos.
- ✓ Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) pelas análises de difração de raios X (DRX) e espectroscopia da região do infravermelho (IV).
- ✓ A CAPES pela bolsa concedida para o desenvolvimento desse trabalho.

Sumário

AGRADECIMENTOS	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURA	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	18
1.1.1 Geral.....	18
1.1.2 Específicos	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Argilominerais	21
2.2 Vermiculita	25
2.3 Reação de silanização	28
2.4 Atividade antimicrobiana	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Reagentes e materiais	40
3.2 Ativação ácida da vermiculita.....	40
3.3 Modificação química da superfície dos sólidos com agente sililante.....	41
3.4 Caracterizações	42
3.4.1 Análise química	42
3.4.2 Difração de raios X.....	42
3.4.3 Espectroscopia de absorção da região do infravermelho.....	43
3.4.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)	43
3.4.5 Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio, CHN.....	44
3.4.6 Análise termogravimétrica	44
3.4.7 Análise textural.....	44
3.4.8 Medidas de ângulo de contato	44
3.5 Avaliação <i>in vitro</i> da atividade antimicrobiana	45
3.5.1 Cepa bacteriana e preparo do inóculo bacteriano.....	45
3.5.2 Teste do contato direto.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Matrizes ativadas	48

4.1.1	Análise química	48
4.1.2	Difração de raios X.....	50
4.1.3	Espectroscopia de absorção da região do infravermelho.....	53
4.1.4	Análise textural.....	54
4.1.5	Análise termogravimétrica	57
4.2	Caracterizações das matrizes silanizadas	60
4.2.1	Análise elementar.....	60
4.2.2	Espectroscopia de absorção da região do infravermelho.....	62
4.2.3	Difração de raios X.....	63
4.2.4	Análise termogravimétrica	65
4.3	Teste <i>in vitro</i> da atividade antimicrobiana por contato direto	68
4.4	Medidas de baixo ângulo.....	72
5	CONCLUSÕES	75
6	REFERÊNCIAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de tetraedros ligados entre si compartilhando oxigênios na folha tetraédrica.....	21
Figura 2: Arranjo hexagonal das unidades tetraédricas, em que <i>a</i> e <i>b</i> referem-se aos parâmetros de célula unitária.	22
Figura 3: Representação de uma folha octaédrica (a) orientações cis e trans no octaedro e (b) dos sítios cis e trans na folha octaédrica, em que <i>a</i> e <i>b</i> referem-se aos parâmetros de célula unitária.....	22
Figura 4: Grupos que compõe a estrutura de um filossilicato (a) folha trioctaédrica e (b) folha dioctaédrica, em que O_a representa os átomos de oxigênio apicais compartilhados com tetraedros, O_{oct} é o ânion compartilhado entre octaedros adjacentes e <i>a</i> e <i>b</i> são parâmetros da célula unitária.	23
Figura 5: Modelos de estruturas (a) 1:1 e (b) 2:1 em argilominerais. O_b são átomos de oxigênio basal; T são cátions do tetraedro; M são cátions do octaedro; O_a e O_{oct} são átomos de oxigênio apicais e hidroxilas respectivamente.	23
Figura 6: Modelo da estrutura da vermiculita	25
Figura 7: Fotografias de (a) vermiculita bruta e (b) vermiculita expandida sob aquecimento.....	27
Figura 8: Diferentes modos de interação do agente sililante, 3-aminopropiltriétoxissilano com a superfície do material pelo método de hidrólise.	30
Figura 9: Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície do material contendo grupos silanois: (a) monodentado, (b) bidentado e (c) tridentado.	31
Figura 10: Reação na superfície da vermiculita mostrando a ligação do agente sililante e a interação na reação subsequente com a molécula do imidazol (Im). M^{n+} representa H^+ ou Na^+ remanescentes.	32
Figura 11: Ilustração dos cinco estágios para o desenvolvimento do biofilme.	34
Figura 12: Imagens de MEV da adesão de <i>Staphylococcus aureus</i> após 2 e 4 h em superfícies em nanotubos de TiO_2 com diferentes ângulos de contato.....	36
Figura 13: Estrutura química do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	40
Figura 14: Fluxograma do processo de ativação ácida da vermiculita bruta....	41
Figura 15: Fluxograma do processo de modificação química por silanização da superfície dos sólidos lixiviados e natural.	42

Figura 16: Quantidades em mols dos cátions presentes nas amostras da vermiculita bruta e ativadas (a) Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} e (b) Na^+ , Ca^{2+} e K^+	50
Figura 17: Fotografias dos sólidos (a) bruto não macerado, (b) macerado, e após ativação ácida (c) V0,5; (d) V1; (e) V1,5 e (f) V2.....	50
Figura 18: Difratoograma de raios X da vermiculita bruta	51
Figura 19: Difratoogramas de raios X para (a) vermiculita bruta e suas amostras ativadas com ácido (b) V0,5; (c) V1, (d) V1,5 e (e) V2.....	52
Figura 20: Espectros na região do infravermelho para as amostras da (a) vermiculita bruta, (b) V0,5; (c) V1; (d) 1,5 e (e) V2.....	54
Figura 21: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as amostras (a) vermiculita bruta, (b) V0,5, (c)	55
Figura 22: Curva termogravimétrica e sua derivada para a amostra de vermiculita bruta.	58
Figura 23: Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras a) V0,5; b) V1; c) V1,5 e d) V2.	59
Figura 24: Espectros na região do infravermelho para as mostras: a) VS-H, b) V0,5S-H, c) V1S-H, d) V1,5S-H e e) V2,0S-H.	63
Figura 25: Difratoogramas de raios X para as amostras (a) VS-H; (b) V0,5S-H; (c) V1S-H; (d) V1,5S-H e (e) V2S-H e seus respectivos sólidos de partida.	64
Figura 26: Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras a) VS-H; b) V0,5S-H; c) V1S-H; d) V1,5S-H e e) V2S-H.....	65
Figura 27: Curvas termogravimétricas para as amostras silanizadas e seus respectivos sólidos precursores (a) Vermiculita bruta e VS-H; (b) V0,5 e V0,5S-H; (c) V1 e V1S-H; (d) V1,5 e V1,5S-H; (e) V2 e V2S-H.	67
Figura 28: Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de <i>Escherichia coli</i> formadas após o contato direto bacteriano, com (a) controle e os sólidos (b) bruto, (c) V0,5; (d) V1; (e) V1,5; (f) V2 e modificados organicamente (g) VS-H; (h) V0,5S-H; (i) V1S-H; (j) V1,5S-H e (K) V2S-H.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos argilominerais planares.....	25
Tabela 2: Relação de alguns trabalhos sobre a ativação ácida de vermiculitas em diferentes condições	28
Tabela 3: Relação de alguns trabalhos sobre silanização da vermiculita obtidas sob diferentes rotas.....	33
Tabela 4: Argilominerais como materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos	38
Tabela 5: Análise química da vermiculita e dos sólidos ativados.....	49
Tabela 6: Propriedades texturais obtidas por medidas de adsorção/dessorção de N ₂ para os sólidos bruto e ativados. S _{BET} - área superficial, V _μ - volume de microporos e D _p - diâmetro médio de poro.....	57
Tabela 7: Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para os sólidos vermiculita bruta; V0,5; V1; V1,5 e V2.....	60
Tabela 8: Resultados da análise elementar de carbono para os sólidos modificados	60
Tabela 9: Relação de valores (mmol g ⁻¹) de carbono e/ou enxofre, referentes a imobilização do agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano em argilominerais nos últimos dez anos.	61
Tabela 10: Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para os sólidos VSH, V0,5S-H, V1S-H, V1,5S-H e V2S-H.....	66
Tabela 11- Percentuais de células viáveis no teste de contato direto para as amostras controle e dos sólidos antes e após a silanização.....	71
Tabela 12: Valores de ângulo de contato (Θ) para as amostras ativadas silanizadas.....	73

LISTA DE ABREVIATURA

V0,5	Vermiculita ativada com HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹
V1	Vermiculita ativada com HNO ₃ 1 mol L ⁻¹
V1,5	Vermiculita ativada com HNO ₃ 1,5 mol L ⁻¹
V2	Vermiculita ativada com HNO ₃ 2 mol L ⁻¹
VSH	Vermiculita bruta modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano
V0,5SH	Vermiculita ativada (HNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹) modificada com mercaptopropiltrimetoxissilano
V1SH	Vermiculita ativada (HNO ₃ 1 mol L ⁻¹) modificada com mercaptopropiltrimetoxissilano
V1,5SH	Vermiculita ativada (HNO ₃ 1,5 mol L ⁻¹) modificada com mercaptopropiltrimetoxissilano
V2SH	Vermiculita ativada (HNO ₃ 2 mol L ⁻¹) modificada com mercaptopropiltrimetoxissilano
DRX	Difração de raios X
S _{BET}	Área superficial específica
V _μ	Volume de microporos
D _p	Diâmetro médio de poros
d	Distância interlamelar
ICDD	International Center for Diffraction Data
CTC	Capacidade de troca catiônica
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
MMT	Montmorillonita

RESUMO

Título: Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agente antimicrobiano.

Autor: Luís Humberto de Oliveira

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Palavras-chave: vermiculita, silanização, agente antimicrobiano

A vermiculita é um filossilicato planar com estrutura 2:1 contendo Mg^{2+} na região interlamelar e baixa população de grupos silanóis disponíveis em suas extremidades. A ativação ácida da vermiculita proporciona maior disponibilidade dos grupos silanóis aumentando a sua reatividade frente à imobilização covalente de compostos orgânicos. Neste trabalho, quatro amostras de vermiculitas ativadas com ácido foram silanizadas com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, visando a aplicação desses sólidos como agentes antimicrobianos. Inicialmente, o material foi submetido a ativação com ácido nítrico nas concentrações de 0,5; 1; 1,5 e 2 mol L⁻¹, resultando nos sólidos V0,5; V1; V1,5 e V2. Em seguida, os sólidos bruto e ativados foram organofuncionalizados com o agente sililante em N₂ por 48 h. O material de partida e os sólidos silanizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), análise elementar CHN e de medidas adsorção/dessorção de N₂. Os resultados da difração de raios X da vermiculita bruta e ativadas mostraram um valor do espaçamento basal $d_{(002)}$ igual a 1,42 nm, sendo também observado uma diminuição da cristalinidade do material, após o processo de ativação, com o aumento da concentração do ácido. Após a organofuncionalização, não houve mudanças significativas na cristalinidade dos sólidos e o espaçamento basal foi mantido, indicando que as moléculas do silano foram possivelmente imobilizadas na superfície. Os espectros de infravermelho indicaram que as absorções originais da estrutura da vermiculita foram mantidas após a ativação ácida, havendo apenas um aumento na intensidade da banda referente à ligação Si-O, bem como uma nova banda C-H nos materiais silanizados. A adsorção/dessorção de N₂ mostraram um aumento da área superficial (S_{BET}) após a ativação ácida em relação a vermiculita bruta, cujo máximo foi de 477 m² g⁻¹ para o sólido V2. Os resultados de CHN indicaram que a silanização foi efetiva. Os valores de ângulo de contato de 90° sugeriram que os sólidos V0,5S-H; V1,5S-H e V2S-H foram hidrofóbicos. Os sólidos antes e após a reação de silanização mostraram atividade inibitória frente a *Escherichia coli* com valores menores para os sólidos silanizados.

ABSTRACT

Title: Vermiculites modified with organic derivatives containing mercaptopropyl group and their applications as antimicrobial agent.

Author : Luís Humberto de Oliveira

Supervisor (a): Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Keywords: vermiculite, silanization, antimicrobial agents

Vermiculite is a 2:1 planar phyllosilicate, with a negative surface charge compensated by hydrated exchangeable cations present in the interlamellar region, mainly Mg^{2+} . This layered material has silanol groups available at their edges allowing covalent modification with organic groups, leading to more versatile applications. However, due to the low amount of silanol groups, acid activation is used in order to increase the reactivity of the vermiculite, providing greater availability of the silane groups, besides an increase in its surface area. In this work, four samples of acid-activated vermiculites were silanized with the (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, in order to apply these solids as antimicrobial agents. Initially, vermiculite was treated with a 0.5, 1, 1.5 or 2 mol dm^{-3} nitric acid aqueous solutions resulting in the solids V0.5, V1, V1.5 and V2, respectively. The raw material and the activated solids were organofunctionalized with the silane under N_2 atmosphere for 48 h. The pristine and the silylated solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, CHN elemental analysis and N_2 adsorption/desorption measurements. XRD patterns suggested basal spacing, $d(002)$, equal to 1.42 nm, for the activated and non activated vermiculite as well as a decrease of the material crystallinity, after the activation for the solids treated with higher acid concentration. After the silylation, no significant changes in the crystallinity of the solids occurred and the basal spacings were maintained, indicating that silane molecules were possibly immobilized on surface. Infrared spectra showed that the original absorptions of the vermiculite structure was maintained after acid activation, but with an increase in the intensity of the Si-O band as well as a C-H band for the silylated materials. N_2 adsorption/desorption showed an increase in the surface area (S_{BET}) after acid activation in relation to the raw vermiculite, with the highest value of $477\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ for the V2 solid. The CHN data confirmed that the reaction was effective. The contact angle measurements indicated that the V0.5S-H, V1.5S-H and V2S-H solids were hydrophobic. The materials before and after silylation showed inhibitory activity against *Escherichia coli* with lower values for the silanized solids.

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por microrganismos de utensílios médicos, alimentos e até diretamente das pessoas vêm causando grande preocupação devido a infecções e doenças que podem ser de extrema gravidade, colocando em risco a saúde pública (XU e SIEDLECKI, 2014). O conhecimento do caráter patogênico de certas bactérias tem promovido o uso destes microrganismos como armas biológicas por grupos terroristas em ataques contra a população mundial, como por exemplo, a *Bacillus anthracis* (Anthrax), *Yersinia pestis*, (peste negra), *Francisella tularensis* (Tularemia) (PLACHA *et al.*, 2014). Diante disso, há um crescente interesse em estudos com o objetivo de obter materiais que possam eliminar ou, no mínimo, diminuir a contaminação e propagação desses microrganismos.

Os argilominerais são susceptíveis a possíveis modificações, pois possuem propriedades como estrutura lamelar, capacidade de troca catiônica e adsorção, e aliado à abundância e ao baixo custo desses sólidos, os tornam atraentes a possuírem atividade antimicrobiana graças à incorporação de algum agente antimicrobiano que pode ser de natureza orgânica ou inorgânica (SAMLIKOVA *et al.*, 2017). Entre os agentes antimicrobianos mais utilizados na modificação de argilominerais está a prata, uma vez que os seus íons destroem a parede celular de microrganismos, como as bactérias (MANGANA *et al.*, 2008; RAI *et al.*, 2009).

No que se refere à vermiculita, alguns estudos de atividade antimicrobiana foram realizados com as matrizes após troca com prata (VALASKOVA *et al.*, 2010; HUNDAKOVA, *et al.*, 2014). Entretanto, a toxicidade e dependência de dissolução são fatores limitantes da utilização desse íon (ZHANG *et al.*, 2014). Assim, diversos trabalhos buscam um material que seja capaz de diminuir a atividade bacteriana, até mesmo em etapas iniciais de adesão do microrganismo (ZHU *et al.*, 2014). Dessa forma, novas estratégias como a utilização de materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos vêm se destacando (ZHU *et al.*, 2014). Esses materiais têm como característica reduzir a adesão bacteriana, o que diminui a proliferação e formação do biofilme microbiano (ZHANG *et al.*, 2014).

Os materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos são inspirados nas folhas de lotos que possuem superfície natural superhidrofóbica (FAN *et al.*, 2014). Um material é

hidrofóbico quando apresenta ângulo de contato (água/superfície do material) entre 90° e 150° e superhidrofóbico com valores de ângulo de contato maiores que 150° (WEN e GUO, 2016).

Na literatura, há relatos da utilização de agentes sililantes na formação de materiais superhidrofóbicos (LI *et al.*, 2016), bem como, a utilização de argilominerais organofuncionalizados tais como montmorillonita (IANCHIS *et al.*, 2011; CHANG *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2015), paligorskita (LI *et al.*, 2013) e haloisita (LI *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2014). No entanto, para a vermiculita não há estudos realizados para tal finalidade.

Nesta perceptiva, o propósito desse trabalho foi estudar a organofuncionalização da vermiculita bruta e suas formas ativadas com ácido com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, afim de avaliar o potencial dos sólidos resultantes frente à atividade antimicrobiana.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar a influência da ativação ácida da vermiculita para reações de silanização com o agente 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e avaliar seu potencial como agente antibacteriano.

1.1.2 Específicos

- Obter sólidos reestruturados com elevada área superficial a partir da vermiculita ativada com ácido nítrico em diferentes concentrações;
- Sintetizar compostos inorgânicos/orgânicos derivados da reação de silanização da vermiculita bruta e ativada com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano;

- Caracterizar os sólidos pelas técnicas de análise química, análise elementar de CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X, medidas de área superficial e medidas de ângulo de contato.
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos sólidos antes e após a reação de silanização.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

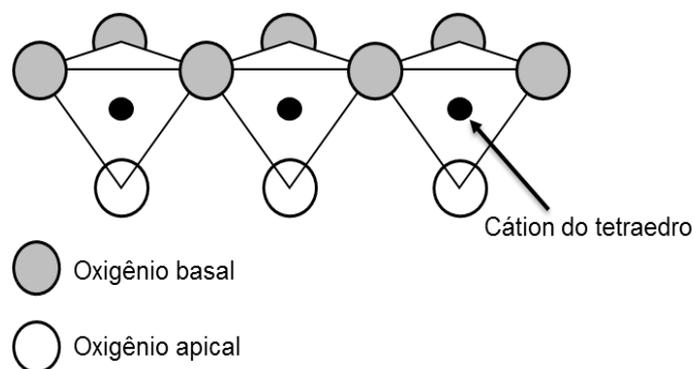
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilominerais

Os filossilicatos são uma classe de materiais constituídos por unidades estruturais bastante estáveis contendo oxigênios coordenados tetraedricamente a átomos de silício (SiO_4^{4-} , chamados silicatos), que possuem como característica em comum a disposição dos tetraedros em um arranjo em forma de folhas (FONSECA e AIROLDI, 2003). Inseridos no grupo dos filossilicatos, estão os argilominerais, que segundo o Comitê de Nomenclatura da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), são definidos como materiais de granulometria fina, constituinte de argilas que os conferem plasticidade e podem endurecer após secagem ou queima (GUGGENHEIM *et al.* 2006).

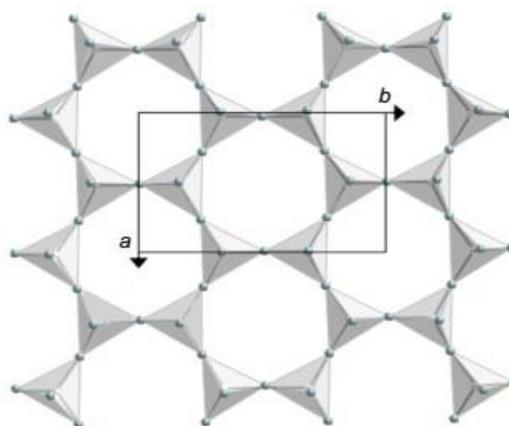
Os argilominerais são filossilicatos construídos pelo empilhamento em camadas, cujas forças de ligação covalente internas são fortes enquanto na direção perpendicular ao empilhamento, são forças mais fracas (BERGAYA *et al.*, 2011). A estrutura fundamental de um filossilicato contém folhas tetraédricas contínuas (T) e folhas octaédricas (O), em que cada tetraedro é ocupado por um cátion (geralmente Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+}) coordenado por quatro átomos de oxigênio, ligados a outro tetraedro adjacente pelo compartilhamento de 3 oxigênios, Figura 1, chamados de oxigênios basais, e 1 oxigênio compartilhado com a folha octaédrica, chamado oxigênio apical (BRIGATTI *et al.*, 2013). O arranjo das unidades tetraédricas forma uma rede bidimensional hexagonal, Figura 2, ao longo das direções cristalográficas *a* e *b* (CARRADO, 2004).

Figura 1: Representação de tetraedros ligados entre si compartilhando oxigênios na folha tetraédrica.



Fonte: Adaptado de Velde, B. (1992).

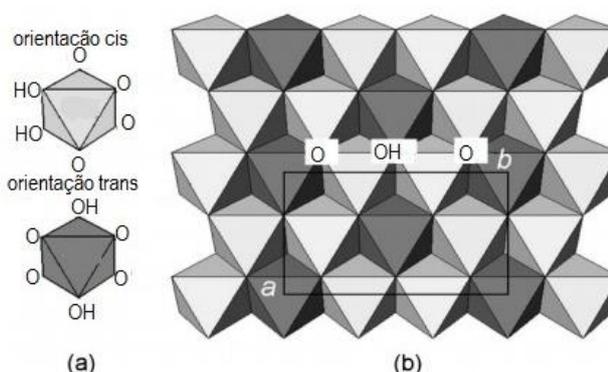
Figura 2: Arranjo hexagonal das unidades tetraédricas, em que *a* e *b* referem-se aos parâmetros de célula unitária.



Fonte: Adaptado de Brigatti *et al.*, (2013).

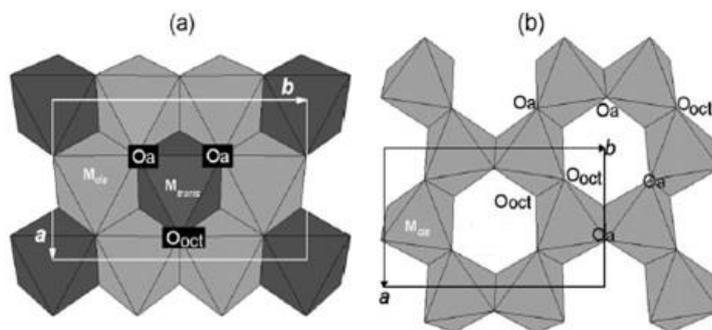
A folha octaédrica consiste de cátions (normalmente Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+}) coordenados por oxigênios e hidroxilas, que são compartilhados para que haja a ligação de um octaedro com seu vizinho (BRIGATTI *et al.*, 2013). As ligações entre octaedros resultam em um arranjo hexagonal ou pseudo-hexagonal na folha octaédrica, com duas topologias diferentes dependendo da posição do OH no octaedro, sendo essas as orientações cis ou trans, Figura 3 (BRIGATTI *et al.*, 2013). Quando a folha octaédrica consiste predominantemente de cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}), o argilomineral é chamado de trioctaédrico, Figura 4(a), uma vez que todos os sítios são ocupados. No entanto, se houver predominância dos cátions trivalentes (Fe^{3+} e Al^{3+}) o argilomineral é conhecido como dioctaédrico, Figura 4(b), pois somente dois terços dos sítios octaédricos são ocupados, sendo o terceiro vazio (TOURNASSAT *et al.*, 2015).

Figura 3: Representação de uma folha octaédrica (a) orientações cis e trans no octaedro e (b) dos sítios cis e trans na folha octaédrica, em que *a* e *b* referem-se aos parâmetros de célula unitária.



Fonte: Adaptado de Brigatti *et al.*, (2013).

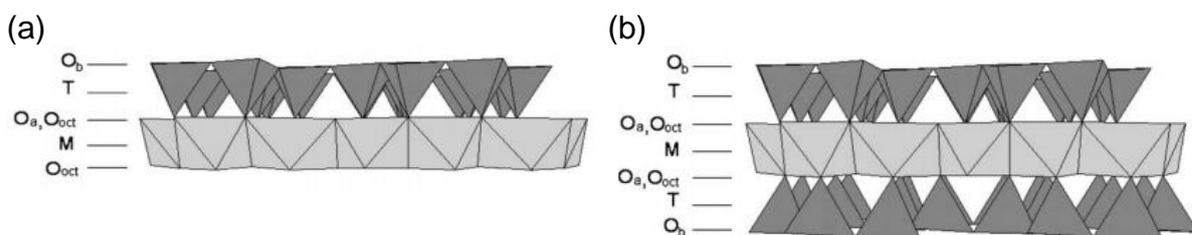
Figura 4: Grupos que compõe a estrutura de um filossilicato (a) folha trioctaédrica e (b) folha dioctaédrica, em que O_a representa os átomos de oxigênio apicais compartilhados com tetraedros, O_{oct} é o ânion compartilhado entre octaedros adjacentes e a e b são parâmetros da célula unitária.



Fonte: Adaptado de Brigatti *et al.*, (2013).

Um fator importante observado da estrutura dos argilominerais é a maneira como as suas camadas estão arranjadas, em que duas estruturas são formadas: tipo 1:1 ou do tipo 2:1. Os sólidos do tipo 1:1 (TO), possuem em sua estrutura uma folha tetraédrica e uma octaédrica ligadas pelo compartilhamento de oxigênios (oxigênio apical), em que a célula unitária inclui seis octaedros (quatro cis e dois trans orientados no octaedro) e quatro sítios tetraedros, Figura 5(a), com uma espessura da camada em torno de 7 nm, e a superfície possui oxigênio oriundo da folha tetraédrica e OH da folha octaédrica (BERGAYA *et al.*, 2011). Para os filossilicatos do tipo 2:1 (TOT), Figura 5(b), duas folhas tetraédricas estão ligadas a uma folha octaédrica central. A célula unitária contém seis sítios octaedros e oito tetraédricos, em que dois terços dos grupos hidroxilas são substituídos por átomos de oxigênios apicais das folhas tetraédricas, e ambas as superfícies das camadas contem oxigênios basais dos tetraedros (BRIGATTI *et al.*, 2013).

Figura 5: Modelos de estruturas (a) 1:1 e (b) 2:1 em argilominerais. O_b são átomos de oxigênio basal; T são cátions do tetraedro; M são cátions do octaedro; O_a e O_{oct} são átomos de oxigênio apicais e hidroxilas respectivamente.



Fonte: Adaptado de Brigatti *et al.*, (2013).

A carga negativa é resultante da troca dos cátions, tanto na folha tetraédrica quanto na folha octaédrica, por cátions de tamanho e coordenação similares, porém de menor valência, a chamada substituição isomórfica (WAKOU e KALINICHEV, 2014). Assim, essas substituições, nos sítios tetraédricos, são geralmente Si^{4+} por Al^{3+} ou Fe^{3+} nos sítios octaédricos são Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou outros cátions de cargas mais baixas. Outro fator de grande importância, que leva à ocorrência de carga negativa aos argilominerais é a presença das vacâncias na estrutura em espécies trioctaédricas (BRIGATTI *et al.*, 2013).

Essas cargas negativas são contrabalanceadas por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , presentes no espaço interlamelar desses materiais (TOURNASSAT *et al.*, 2015), e resulta na capacidade de troca catiônica do argilomineral. Essa carga superficial negativa é um fator de grande importância pois afeta tanto a hidratação quanto a espécie de cátion no espaço interlamelar de argilominerais 2:1, tais como, em filossilicatos dos grupos das esmectitas e vermiculitas (THENG, 2012).

Quanto à classificação, o grupo das caulinitas, esmectitas e vermiculitas, como exemplo, se enquadram como argilominerais planares, uma vez que sua estrutura é formada de um número finito de camadas contínuas 1:1 ou 2:1 nas direções cristalográficas “a” e “b” e empilhadas paralelamente na direção “c”, perpendicular ao plano das camadas. Tal arranjo oferece possibilidade de um deslocamento da camada por rotação e/ou translação (GUGGENHEIM *et al.* 2006; THENG, 2012).

Na Tabela 1, são sumarizados alguns grupos de argilominerais que são classificados como planares, bem como, suas cargas lamelares e seus arranjos di ou trioctaédricos.

A classificação como não-planar é dada para os argilominerais do grupo das paligorskitas e sepiolitas, por exemplo, pois apresentam estruturas fibrosas, tendo suas folhas tetraédricas contínuas e folhas octaédricas descontínuas (GARCIAS e SUÁREZ, 2010).

Tabela 1: Classificação dos argilominerais planares.

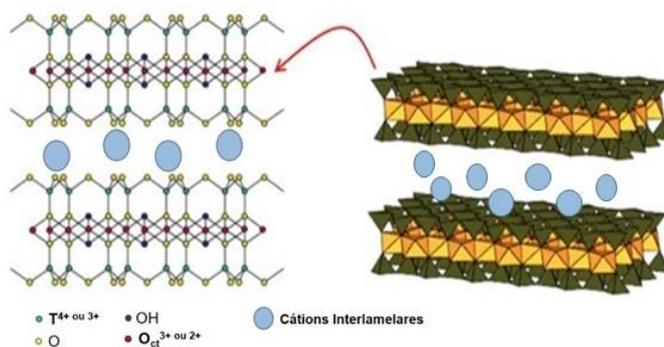
Tipo de camada	Carga interlamelar	Grupo	Caráter da folha octaédrica	Espécies representativas
1:1	0	Serpentina	tri	Amesita, cronstetita
	0	Caulim	di	Caulinita, haloisita
2:1	0	Talco	tri	Odinita
	0	Pirofilita	tri	Talco, kerolita
	0,2 – 0,6	Esmectita	di	Pirofilita
			tri	Saponita, hectorita
	0,6 – 0,9	Vermiculita	di	Montmorillonita, bendelita e nontronita
			tri	Vermiculita trioctaédrica
			di	Vermiculita dioctaédrica
0,85 – 1,0	Mica verdadeira	tri	Foglopita, biotita	
		di	Muscovita, celadonita	
Variável	Clorita	tri	Chamosita	
		di	Dondassita	

Fonte: Adaptado de Theng, (2012).

2.2 Vermiculita

A vermiculita, Figura 6, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, de estrutura 2:1 planar, que pode ser dioctaédrica, mas predominantemente trioctaédrica (BRIGATTI *et al.*, 2013).

Figura 6: Modelo da estrutura da vermiculita



Fonte: Adaptado Darder *et al.*, (2012)

A vermiculita é formada pela alteração hidrotermal de micas, como biotitas e flogopitas, em que há uma diminuição progressiva dos íons K⁺, sendo substituídos por íons Mg²⁺, em conjunto com um aumento da quantidade de água (MUIAMBO *et al.*, 2015 e FOSTER, 1963). Segundo Ritz (2014), a vermiculita pode ocorrer em quatro

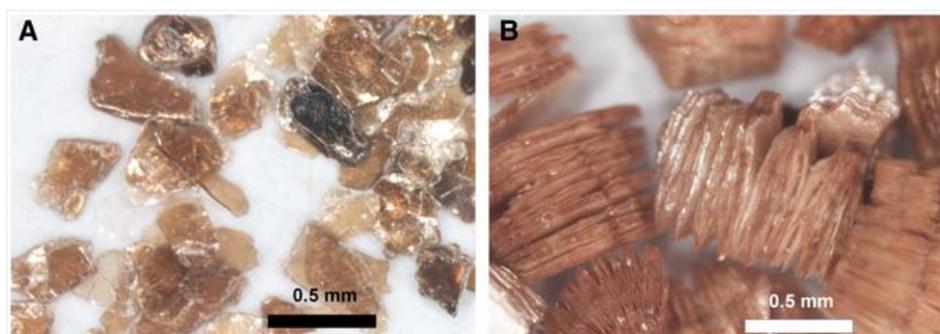
tipos de rochas hospedeiras: (1) máficas e ultramáficas; (2) gnaisse e xistos; (3) carbonatos e (4) graníticas, sendo que cada uma possui traços característicos. As principais minas desse material estão localizadas na Austrália, Brasil, China, sul da África, Estados Unidos e Espanha (FRANCO *et al.*, 2011). As substituições isomórficas ocorrem nesse sólido causando um excesso de cargas negativas espalhadas na sua lamela, sendo que na folha tetraédrica poderá haver substituições de Si^{4+} por Al^{3+} , e na folha octaédrica há substituições de Al^{3+} por Mg^{2+} por Fe^{2+} (ORTEGA *et al.*, 2016). A carga resultante das substituições presentes na estrutura varia de 0,6 – 0,9 para metade de célula unitária (BERGAYA *et al.*, 2011). Essa carga negativa é contrabalanceada por cátions hidratados presentes no espaço interlamelar, que são predominantemente íons Mg^{2+} , podendo ser encontrado, em menores quantidades, íons Ca^{2+} , Na^+ e K^+ (FOSTER, 1963) resultando em uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), que varia de 100 a 150 meq/100 g (CARRADO, 2004).

A vermiculita possui uma certa limitação no que diz respeito à capacidade de entumescimento em água, se comparado, com outros argilominerais com cargas menores, como a montmorillonita (MCGOLDRIK *et al.*, 2015). Na montmorillonita, os cátions interlamelares (dependendo de sua energia de hidratação) estão hidratados, e por causa da carga lamelar limitada, pode facilmente entumescer com a chegada de água no espaço interlamelar (MCGOLDRIK *et al.*, 2015 e FERRAGE *et al.*, 2010). Já para a vermiculita, como apresenta carga superficial elevada resultante de substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas, os cátions interlamelares interagem mais fortemente com a lamela do que com as moléculas de água (LAGALY e DÉKÁNY, 2013).

As camadas de água podem se formar no espaço interlamelar desse material por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios das folhas tetraédricas (BEYER e REICHENBACH, 2002). Estudos computacionais da vermiculita sobre as ligações envolvendo camadas de água presentes no espaço interlamelar confirmaram essa interação das moléculas de água na estrutura deste argilomineral (SLADE *et al.* 1985; SKIPPER *et al.*, 1995; SWENSON *et al.*, 2000; BEYER e REICHENBACH, 2002; DEMONTIS *et al.*, 2013; DEMONTIS *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015).

No entanto, a vermiculita quando é rapidamente aquecida, expande e seu formato final lembra um “verme”, Figura 7, justificando assim o termo derivado do latim *vermiculare*, produz verme (DEMONTIS *et al.*, 2014). Essa expansão ocorre em uma direção perpendicular às camadas, e pode ser explicada pela forte liberação de moléculas de água por aquecimento, fazendo com que as partículas de vermiculita possam expandir vinte ou trinta vezes seu tamanho original (MARCOS e RODRÍGUEZ, 2011).

Figura 7: Fotografias de (a) vermiculita bruta e (b) vermiculita expandida sob aquecimento



Fonte: Adaptado de Mubiambo *et al.*, (2015).

Outra característica marcante dos filossilicatos, que possibilita reações de modificação, é a disponibilidade de grupos silanois (Si-OH) livres (BRIGATTI *et al.*, 2013). A quantidade desses grupos varia entre cada argilomineral, dependendo de sua estrutura (BRIGATTI *et al.*, 2013). Para a vermiculita, uma quantidade pequena de grupos silanois está presente nas extremidades da estrutura lamelar desse sólido (SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013). Uma maneira de aumentar a quantidade de grupos silanóis reativos nos filossilicatos é através do tratamento ácido, costumeiramente intitulada na literatura como ativação ácida (KOMADEL, 2016).

Este tratamento é uma das modificações químicas mais comumente utilizadas em argilominerais, usada tanto para propósitos acadêmicos quanto para fins industriais, uma vez que se trata de um processo simples, eficaz e de baixo custo (KOMADEL, 2016). Além disso, a ativação ácida promove a retirada seletiva de elementos estruturais como, por exemplo, magnésio e alumínio proporcionando um aumento de grupos silanóis livres reativos e alterando as propriedades físicas como área superficial e porosidade em relação ao material de partida (SANTOS *et al.*, 2015).

A ativação ácida de filossilicatos pode ser realizada pela reação com ácidos orgânicos ou inorgânicos, causando desagregação das partículas, eliminação de

impurezas minerais e dissolução de metais, alterando a composição química e a estrutura cristalina desses materiais (KOMADEL, 2016).

Diversos trabalhos de ativação ácida da vermiculita têm sido descritos (Tabela 2), e indicam a formação de sólidos porosos com elevadas áreas superficiais e grupos silanois livres, aumentando o leque de possibilidades, tanto para outros tipos de modificações nesses materiais, quanto para aplicações.

Tabela 2: Relação de alguns trabalhos sobre a ativação ácida de vermiculitas em diferentes condições

Condições de ativação	Área superficial	Aplicação	Referências
HCl (0,5; 1; 2 e 4 mol L ⁻¹) a 80 °C por 2 h	672 m ² g ⁻¹ para o sólido ativado com 2 mol L ⁻¹	-	TEMUUJIN <i>et al.</i> , 2003
HCl (0,25; 0,5 e 1 mol L ⁻¹) a 80 °C por 24 h	689 e 504 m ² g ⁻¹ para o sólido macerado e não macerado ativados com solução de 1 mol L ⁻¹	-	MAQUEDA <i>et al.</i> , 2009
HNO ₃ (0,8 mol L ⁻¹) a 95 °C por 2, 8 e 24 h	162 m ² g ⁻¹ para os sólidos ativados por 24 h	Processo catalítico de DeNO _x	CHMIELARZ <i>et al.</i> , 2010
HNO ₃ (0,8 mol L ⁻¹), HCl (0,8 mol L ⁻¹) e H ₂ SO ₄ (0,4 mol L ⁻¹) a 95 °C por 2, 8 e 24 h	162, 276 e 249 m ² g ⁻¹ para os sólidos ativados com HNO ₃ , HCl e H ₂ SO ₄ por 24 h, respectivamente	Processo catalítico de NO ₂ em N ₂ e O ₂	CHMIELARZ <i>et al.</i> , 2014
HNO ₃ (0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mol L ⁻¹) a 80 °C por 4 h	628 e 673 m ² g ⁻¹ para as amostras ativadas com HNO ₃ a 4 e 3 mol L ⁻¹ , respectivamente	-	SANTOS <i>et al.</i> , 2015
HCl (0,5 e 1 mol L ⁻¹) a 80 °C por 4 h	273 e 226 m ² g ⁻¹ para as amostras de diferentes origens, tratados com a maior concentração do ácido	-	KUPKOVA <i>et al.</i> , 2015
HCl (0,5; 1; 2 e 4 mol L ⁻¹) a 50 °C por 8 h	751 m ² g ⁻¹ para o sólido ativado com 2 mol L ⁻¹	-	WANG <i>et al.</i> , 2016

2.3 Reação de silanização

A reação de silanização é uma modificação química usualmente utilizada em argilominerais tanto em materiais brutos como principalmente nos ativados com ácido. Esse tipo de reação permite o ancoramento covalente de diferentes grupos funcionais derivados do silil na superfície ou no espaço interlamelar, que contenha grupos hidroxilas disponíveis a reagir, formando assim um material inorgânico/orgânico cujas

propriedades finais são distintas daquelas da matriz precursora (FONSECA e AIROLDI, 2003).

O primeiro estudo de reação de silanização de argilominerais reportada por Hitzky e Rojo (1980). Nesse trabalho foi utilizada como matriz inorgânica sílica lamelar e ácidos silícicos, que possuem como característica a grande quantidade de grupos silanóis livres disponíveis em suas estruturas. Esses autores obtiveram materiais com o espaçamento interlamelar deslocado para valores de 2θ menores para o plano d_{001} afirmando assim que a molécula orgânica reagiu no espaço interlamelar desses sólidos.

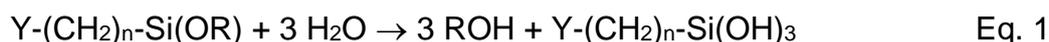
As reações de silanização em argilominerais são caracterizadas pelo deslocamento de átomos de hidrogênio ativos que estão normalmente ligados a grupos silanóis, sendo o deslocamento alcançado pela interação com organossilanos (HE *et al.*, 2013).

Os organossilanos mais utilizados são bifuncionais, com fórmula geral $(RO)_3SiAX$, em que nesse caso, (RO) representa o grupo alcoxi, que é facilmente hidrolisado, quando disperso em água, que pode ser do solvente ou simplesmente na água de hidratação presente na superfície do argilomineral (HE *et al.*, 2013). A fração A é normalmente formado por três grupos metilenos ligados ao átomo de silício, e X representa a espécie de interesse de cada agente sililante, uma vez que este componente, dependendo de sua reatividade, será o fator efetivo na aplicação desejada (HE *et al.*, 2013). Esse componente contido na extremidade da molécula orgânica, componente X, poderá ainda influenciar na reatividade com outros compostos, em reações subsequentes, aumentando o número de moléculas ancoradas (SANTOS *et al.*, 2016).

Materiais inorgânicos/orgânicos são formados pelo resultado da reação de agentes sililantes com argilominerais, pois há a interação entre o radical alcoxi com os grupos silanóis reativos presentes nesses sólidos, eliminando álcool correspondente (ALVES *et al.*, 2007).

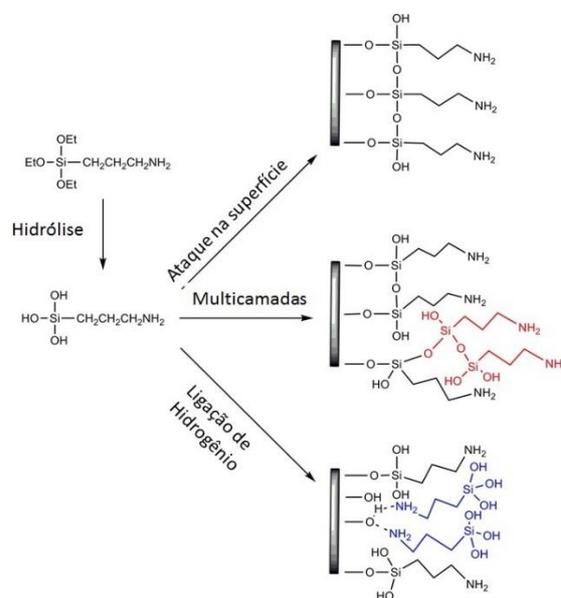
Nas reações de silanização de argilominerais, dois métodos podem ser destacados: via hidrólise ou através da ligação covalente via condensação (FONSECA e AIROLDI, 2003).

No método por hidrólise, a reação de silanização ocorre em presença de água proveniente do material com que reagirá, da atmosfera ou gerada *in situ* (FONSECA e AIROLDI, 2003). Nos métodos tradicionais, há a utilização de água como solvente, fazendo com que haja uma hidrólise do grupo alquílico presente no organossilano. Esse grupo é descrito na Equação (1), considerando o silano $Y-(CH_2)_n-Si(OR)$, em que Y e R são grupos orgânicos, sendo R o grupo alquílico hidrolisável (COELHO *et al.*, 2007).



Os grupos silanóis resultantes da hidrólise podem reagir e formar ligações siloxano com outros grupos silanóis tanto na superfície do argilomineral, quanto em solução (FONSECA e AIROLDI, 2003). Os silanos hidrolisáveis também podem condensar em solução aquosa, formando oligômeros siloxanos, os quais interagem com o material por ligação de hidrogênio (FONSECA e AIROLDI, 2003). Com isso, poderá resultar um elevado grau de ligações cruzadas, produzindo multicamadas de silano na superfície do sólido. No caso do 3-aminopropiltriétoxissilano, diferentes interações do silano com o material são possíveis, Figura 8.

Figura 8: Diferentes modos de interação do agente silante, 3-aminopropiltriétoxissilano com a superfície do material pelo método de hidrólise.



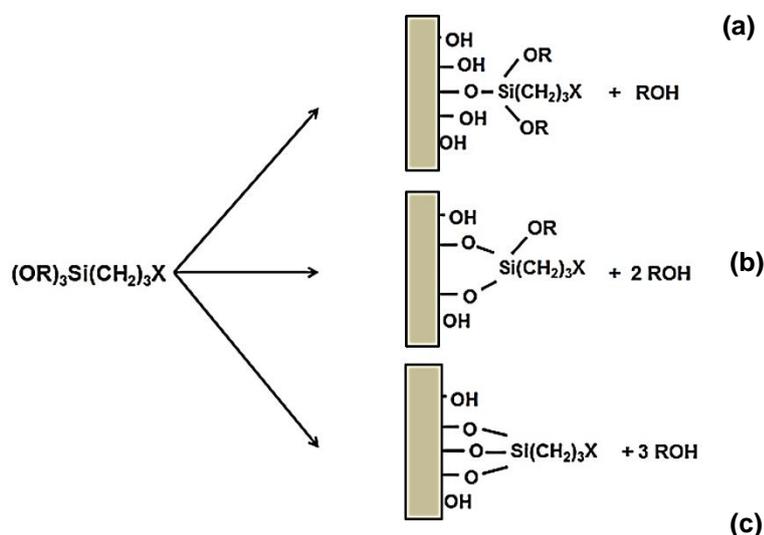
Fonte: Adaptado de VASHIST *et al.*, (2014).

Vale salientar que as reações de silanização em meio aquoso possuem baixa reprodutibilidade, já que dificilmente pode-se ter controle do grau de polimerização que o silano apresenta em água o que resulta em uma cobertura de superfície não reprodutível (COELHO *et al.*, 2007). Na literatura, há trabalhos utilizando esse método

de silanização de argilominerais, como por exemplo em montmorillonitas (BERTUOLI *et al.*, 2014; PISCITELLI *et al.*, 2010), paligorsquita (YOU *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2009) e vermiculitas (TRAN *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2012).

Uma alternativa a esse método é a silanização por ligação covalente via condensação (COELHO *et al.*, 2007). Esse método de funcionalização envolve a formação de ligações covalentes com a superfície do material, via condensação com os grupos silanóis presentes na superfície ou com hidroxilas, podendo esses compostos orgânicos se ligarem de maneira, mono, bi ou tridentada, Figura 9, (ARAKAKI e AIROLDI, 1999; FONSECA e AIROLDI, 2003).

Figura 9: Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície do material contendo grupos silanois: (a) monodentado, (b) bidentado e (c) tridentado.



Fonte: Adaptado de ARAKAKI e AIROLDI (1999)

Vale salientar, que para que possa ocorrer a interação e resultar em ligações covalentes, a reação deve prosseguir em uma atmosfera anidra (FONSECA e AIROLDI, 2003; HE *et al.*, 2013). A água fisicamente adsorvida na superfície do material deve ser levada em conta, e é um fator significativo para essas reações, sendo necessário tratamento térmico no material que se deseja funcionalizar, anteriormente à modificação, principalmente em se tratando de argilominerais que possuem a característica de adsorver água em sua superfície (PEIXOTO *et al.*, 2016).

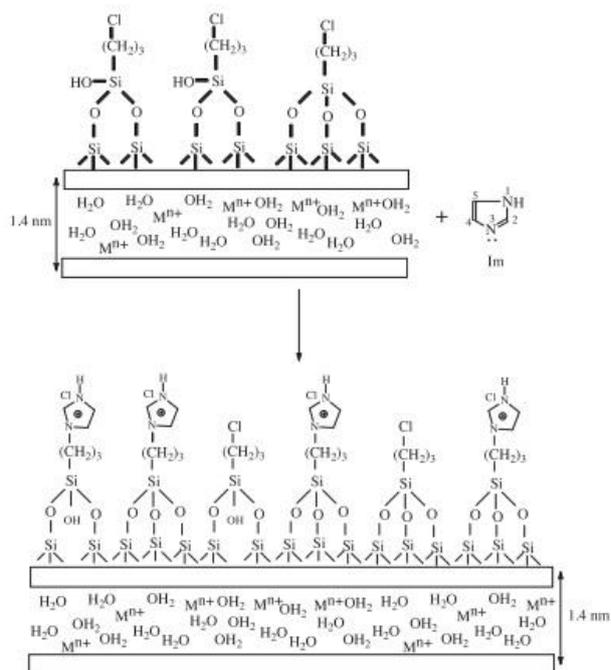
Os argilominerais têm sido modificados por esta rota, como exemplo, nano tubos de haloisita (argilomineral quimicamente similar a caulinita) foram silanizados com diversos agentes sililantes em condições anidras (PEIXOTO *et al.*, 2016). Esses

autores observaram que a reação de silanização ocorreu na superfície desse material, sem a entrada de espécies orgânicas no espaço interlamelar, o que era de se esperar, uma vez que esse sólido é rico em hidroxilas superficiais.

Outro estudo recente foi a organofuncionalização da paligorsquita e da sepiolita (MOREIRA *et al.*, 2016), com silanos aminados visando obter adsorventes para remoção de corantes têxteis no meio aquoso. Nesse trabalho, o ancoramento dos compostos orgânicos ocorreu na superfície desses materiais, ricas em grupos OH reativos.

Santos e colaboradores (2016) ativaram a vermiculita com ácido nítrico com posterior reação com cloropropiltrimetoxissilano. O sólido já organofuncionalizado foi então submetido a uma reação com o composto imidazol, e o híbrido resultante utilizado para remoção de cobre do meio aquoso. Os resultados mostraram o ancoramento máximo de 2,30 mmol g⁻¹ de grupos cloropropil na superfície e 1,38 mmol g⁻¹ de nitrogênio do grupo imidazol. A Figura 10, ilustra a interação desses grupos orgânicos com a vermiculita. Alguns outros trabalhos de silanização em vermiculita, em condições distintas, estão listados na Tabela 3.

Figura 10: Reação na superfície da vermiculita mostrando a ligação do agente sililante e a interação na reação subsequente com a molécula do imidazol (Im). Mⁿ⁺ representa H⁺ ou Na⁺ remanescentes.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, (2016).

Tabela 3: Relação de alguns trabalhos sobre silanização da vermiculita obtidas sob diferentes rotas.

Condições do sólido	Agente sililante	Atmosfera utilizada	Referência
Bruto	3-cloropropiltrimetoxissilano	Anidra	ALVES <i>et al.</i> , 2007
Pilarizado	3-mercaptopropiltrimetoxissilano	Anidra	DIAZ <i>et al.</i> , 2007
Ativado com HCl	3-cloropropiltrimetoxissilano	Via hidrólise	YU <i>et al.</i> , 2012
Ativado com HNO ₃	3-aminopropiltrimetoxissilano	Anidra	ALVES <i>et al.</i> , 2013
Pilarizado	3-aminopropiltrimetoxissilano	Via hidrólise	MA <i>et al.</i> , 2013
Bruto	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano	Via hidrólise	FERNANDEZ <i>et al.</i> , 2013
Bruto	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano	Via hidrólise	FERNANDEZ <i>et al.</i> , 2013
Bruto	3-mercaptopropiltrimetoxissilano	Via hidrólise	TRAN <i>et al.</i> , 2015
Trocado com Na ⁺	3-mercaptopropiltrimetoxissilano	Anidra	NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2016

A escolha do método de silanização empregado dependerá tanto da natureza do material, quanto da aplicação que se deseja obter, uma vez que o leque de opções desses materiais após essa organofuncionalização se torna muito maior, pois o sólido resultante possui propriedades vantajosas tanto da parte inorgânica (estabilidade térmica e mecânica, além de serem resistentes a solventes e ácidos) como da parte orgânica (interação com diversas espécies orgânicas e inorgânicas) (FONSECA e AIROLDI, 2003).

2.4 Atividade antimicrobiana

A adesão bacteriana seja em superfícies abióticas (inanimada, como plásticos e metais) ou bióticas (como células e tecido animais e vegetais) tem sido muito estudada, uma vez que este é o primeiro passo para proliferação desses microrganismos. Este tipo de situação causa sérios danos a diversos setores industriais como o da saúde, originando diversos tipos de doenças, como por exemplo, cáries dentárias, periondotite, e também infecções nosocomiais, associadas a implantes e próteses contaminadas, entre outros (APARNA e YADAV, 2008). Outro setor que vale destacar pelos fatores negativos que esses microrganismos causam é o de alimentos, pois estes interferem na qualidade de estocagem e provoca a deterioração de alimentos, colocando em risco à segurança alimentar devido a transmissão de doenças a partir desse alimento contaminado (ARAUJO *et al.*, 2013).

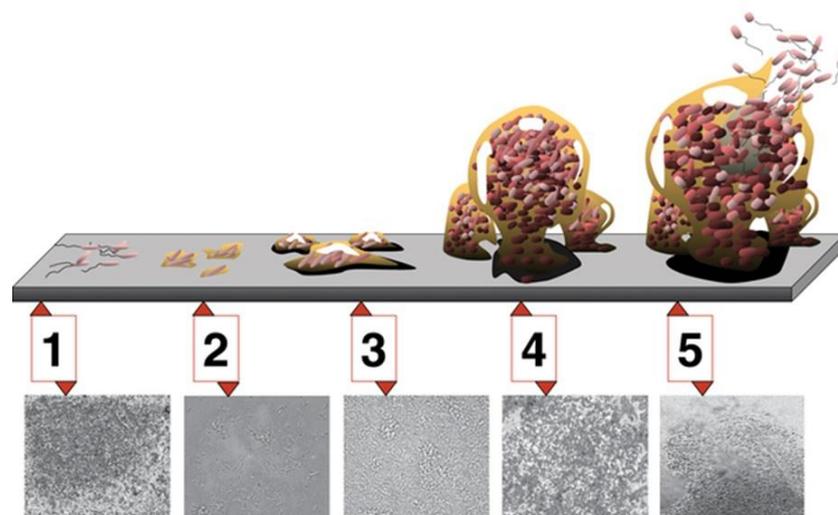
Nas bactérias, existem dois estágios de vida: como células planctônicas, conhecidas também como células de vida livre; ou como células sésseis, os chamados biofilmes, ou seja, comunidades bacterianas que se desenvolvem entre fazes, como por exemplo, na interface sólido-líquido (TRETRIN *et al*, 2013; ARAUJO *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos são voltados a tentar prever como o biofilme é formado, sendo que o processo mais estudado é observado em termos de distância da bactéria em relação à superfície (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Segundo Araújo e colaboradores (2013), em distâncias maiores que 50 nm, somente forças, tais como de van der Waals e eletrostáticas, atuam e a ligação é reversível.

Conforme a distância de separação se aproxima de 20 nm, tanto forças de van der Waals e eletrostática, quanto interações de curto alcance (ligação química) estão operando. Esta fase pode ser reversível, mas com o tempo se torna irreversível.

Em distâncias menores que 15 nm, forças adicionais entram em ação como a produção de polímeros adesivos que levam à fixação irreversível. A fase final é dependente da habilidade do microrganismo metabolizar e produzir exopolissacarídeos (EPS). De uma maneira resumida, pode-se subdividir a formação de biofilme em 5 etapas (ARAUJO *et al.*, 2013), como pode ser observada na Figura 11.

Figura 11: Ilustração dos cinco estágios para o desenvolvimento do biofilme.



Fonte: Adaptado de MONROE, (2007).

1 - Fase de aproximação: Aproximação do microrganismo à superfície e ligação reversível (Lifshitz-van der Waals e eletrostática); com microrganismos a 50 nm de distância da superfície.

2 - Fase de adesão: Transição da ligação reversível para irreversível, de forma que, devido à repulsão eletrostática (20 nm da superfície), começam a ocorrer interações secundárias e o rearranjo das bactérias sobre a superfície remove a água, auxiliando na ocorrência de interações específicas de curta distância.

3 - Fase aderida: Ligação irreversível, com microrganismos a distâncias menores que 15 nm da superfície (ligação química e interações hidrofóbicas);

4 - Fase de maturação do biofilme: Produção de polímeros adesivos e multiplicação celular;

5 - Fase de biofilme maduro: Início da dispersão de células do biofilme para colonização de outros nichos;

Na literatura, diversas pesquisas têm sido feitas visando obter materiais com funções antibacterianas e que possam atuar em qualquer uma dessas etapas, seja eliminando a bactéria em etapas antes ou após a formação do biofilme (ZHU *et al.*, 2014). Os agentes clássicos anti-bacterianos podem ser divididos em dois grandes grupos: a) compostos orgânicos, como por exemplo a clorexidina (HOLESOVA *et al.*, 2010; HOLESOVA *et al.*, 2014; SAMLÍKOVA *et al.*, 2016) e b) compostos inorgânicos, tais como Ag^+ , Cu^{2+} (VALASKOVA *et al.*, 2010; DRELICH *et al.*, 2011, HUNDAKOVA *et al.*, 2013).

Vermiculitas e montmorillonitas trocadas com íons de prata e cobre têm sido aplicadas como agentes antimicrobianos (MAGANA *et al.*, 2008; VALASKOVA *et al.*, 2010; DRELICH *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013), uma vez que propriedades, como a elevada carga superficial que esses sólidos possuem, facilitam a interação (SARI e TUZEN, 2013).

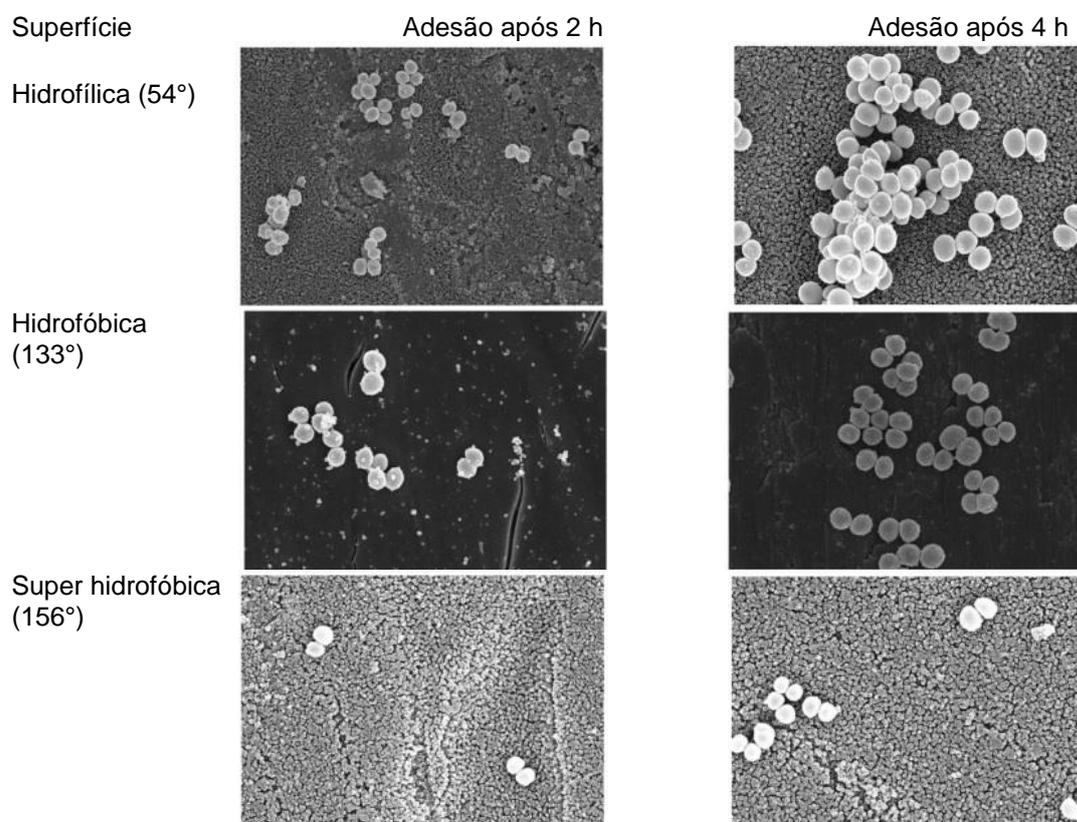
Apesar de esses materiais terem apresentado elevada atividade antimicrobiana, possuem como desvantagem a dependência da razão de dissolução, ou seja, quando estes íons são dissolvidos completamente do material, o caráter antimicrobiano anula-se (RAI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2013). Além disso, há

implicações desses íons na saúde humana e no meio ambiente (JONES e HOEK, 2010; ZHANG *et al.*, 2013).

Uma nova estratégia vem sendo desenvolvida no intuito de diminuir a atividade bacteriana, com a utilização de materiais hidrofóbicos e super hidrofóbicos (ZHU *et al.*, 2014). Nos últimos anos materiais com superfícies hidrofóbicas e super hidrofóbicas vêm ganhando destaque em pesquisas, pois além de possuírem a característica de repelirem a água, reduzem a adesão bacteriana e com isso, não há crescimento e proliferação desse microrganismo (ZHANG *et al.*, 2013).

Tang e colaboradores (2011) observaram o comportamento de adesão da bactéria *Staphylococcus aureus* em superfícies de nanotubos de TiO₂ modificados com composto orgânico perfluorooctil-trimetoxissilano (PTES) calcinados e não calcinados, obtendo materiais com diferentes graus de molhabilidade e ângulo de contato de 54°, 133° e 154° respectivamente, Figura 12.

Figura 12: Imagens de MEV da adesão de *Staphylococcus aureus* após 2 e 4 h em superfícies em nanotubos de TiO₂ com diferentes ângulos de contato.



Fonte: Adaptado de TANG *et al.*, 2011

Nas imagens da adesão da bactéria obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas diferentes superfícies dos sólidos após 2 e 4 h, Figura 12, indicaram que após 2 h, houve a adesão menor e mais dispersa do microrganismo nos materiais com ângulo de contato de 133° (hidrofóbico) e 154° (super hidrofóbico) e maior e mais uniforme na superfície com ângulo de contato de 44° (hidrofílico). Após 4 h, comportamentos similares foram observadas nas imagens, exceto que a quantidade de célula aderida nas três superfícies aumentaram com o tempo, sendo que a quantidade foi visivelmente menor e mais dispersa para as superfícies hidrofóbicas do que para a superfície hidrofílica.

Em outro trabalho, Privett e colaboradores (2011) utilizaram como material superhidrofóbico a sílica funcionalizada com heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil trimetoxissilano, obtendo um ângulo de contato para esse material de 167°. Esses autores observaram que houve uma diminuição da adesão das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* na superfície desse material.

Freschauf e colaboradores (2012) encontraram uma boa prevenção do crescimento de *Escherichia coli* nas superfícies de materiais hidrofóbicos como poliestireno (PE), policarbonato (PC) e polietileno (PE) e também demonstraram a fácil remoção das poucas células bacterianas aderidas com enxágue com uma solução tampão de fosfato. Observou-se que apenas 2% das células bacterianas iniciais aderiram na superfície desses materiais em relação ao crescimento bacteriano que houve em placas sem esses materiais hidrofóbicos. A quantidade de células bacterianas que permaneceram nessas superfícies hidrofóbicas após o enxague foi inferior a 0,1%.

Em relação aos argilominerais, foram encontrados alguns trabalhos utilizando esses sólidos na formação de materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos com diferentes aplicações, conforme listado na Tabela 4.

Para atividade antimicrobiana, destaca-se o trabalho de Tian e colaboradores (2015) no qual montmorillonita (MMT) trocada com íon de prata reagiu com policarbonato e dimetilbenzeno, obtendo um ângulo de contato de 152,5° e um diâmetro máximo de zona de inibição microbiológica de 10 mm frente a *Escherichia coli*.

No que diz respeito à vermiculita, não foram encontrados relatos na literatura que utilizem esse sólido para formação de materiais superhidrofóbicos.

Tabela 4: Argilominerais como materiais hidrofóbicos e superhidrofóbicos

Sólido	Ângulo de contato	Aplicações	Referência
MMT aminopropil e modificada com poliuretano	155°	-	BAYER <i>et al.</i> , 2010
MMT aminopropil e modificada com poliuretano	160°	-	STEELE <i>et al.</i> , 2012
MMT organofílica com trimetil-tetradecilamonio e modificada com resina epóxi	153°	Material anticorrosivo	CHANG <i>et al.</i> , 2013
Haloisita modificada com n-octadeciltrimetoxissilano	164°	-	WU <i>et al.</i> , 2013
MMT trocada com hexadecildimetilbenzilamonio	118°	-	SHAH <i>et al.</i> , 2013
Paligorsquita silanizada com hexadeciltrimetoxissilano e tetraetoxissilano	160°	-	LI <i>et al.</i> , 2013
Paligorsquita modificada com CaCO ₃ e polidimetilsiloxano	151°	-	LIANG, <i>et al.</i> , 2014
MMT trocada com prata e modificada com policarbonato e dimetilbenzeno	152,5°	Atividade antimicrobiana e catálise	TIAN <i>et al.</i> , 2015
Caulim silanizado com perfluoroceyltrimetoxissilano	142°	Adsorção	ABDULHAMEED <i>et al.</i> , 2017

Capítulo 3

Materiais e Métodos

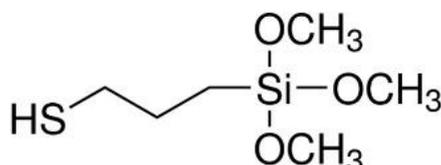
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e materiais

A amostra de vermiculita com capacidade de troca catiônica (CTC) de 110,7 cmol(+) Kg⁻¹ foi proveniente da cidade de Santa Luzia – PB e usado sem purificação prévia. Foram utilizados os seguintes reagentes e solventes, todos sem purificação prévia:

- Água destilada;
- Ácido Nítrico, Vetec (65%), MM = 63,01 g mol⁻¹;
- Tolueno, Vetec (99,5%), MM = 92,14 g mol⁻¹;
- Etanol, Synth (99,5%), MM = 46,07 g mol⁻¹;
- Nitrato de prata, Synth (99%), MM = 169,87 g mol⁻¹;
- Acetato de Sódio Trihidratado, Vetec (99%), 136,08 g mol⁻¹;
- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, Sigma Aldrich (95%), MM = 196,34 g mol⁻¹, cuja a estrutura está representada na Figura 13.

Figura 13: Estrutura química do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



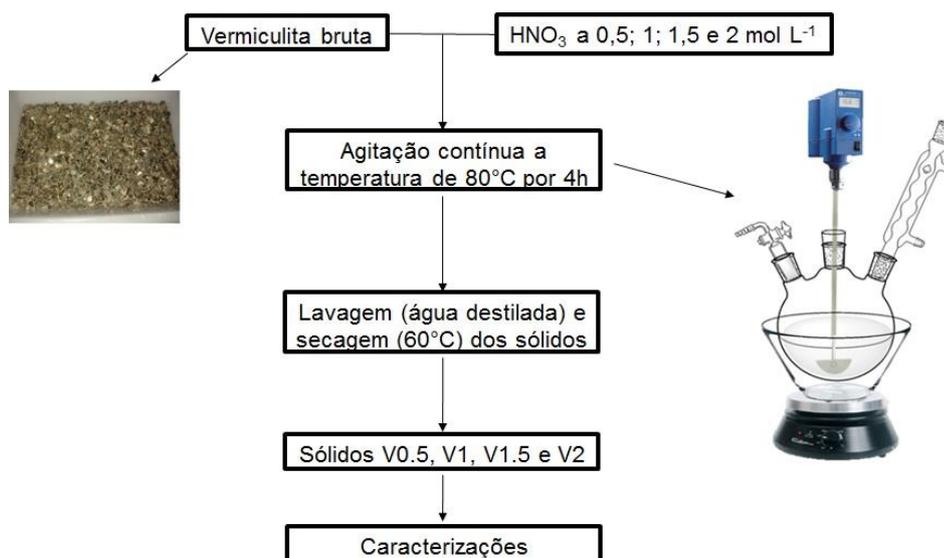
3.2 Ativação ácida da vermiculita

A vermiculita bruta foi ativada pela reação de 100 g do material com 500 mL de solução aquosa de HNO₃ a 0,5; 1; 1,5 e 2 mol L⁻¹. O sistema foi mantido a temperatura de 80°C sob agitação contínua por um período de 4 h (SANTOS *et al.*, 2015).

Os sólidos obtidos foram então lavados com água destilada e secos em estufa a temperatura de 60 °C, em seguida macerados e encaminhados para as caracterizações. Os materiais foram nomeados como V0,5; V1; V1,5 e V2.

Um fluxograma do processo de ativação pode ser visto na Figura 14.

Figura 14: Fluxograma do processo de ativação ácida da vermiculita bruta.

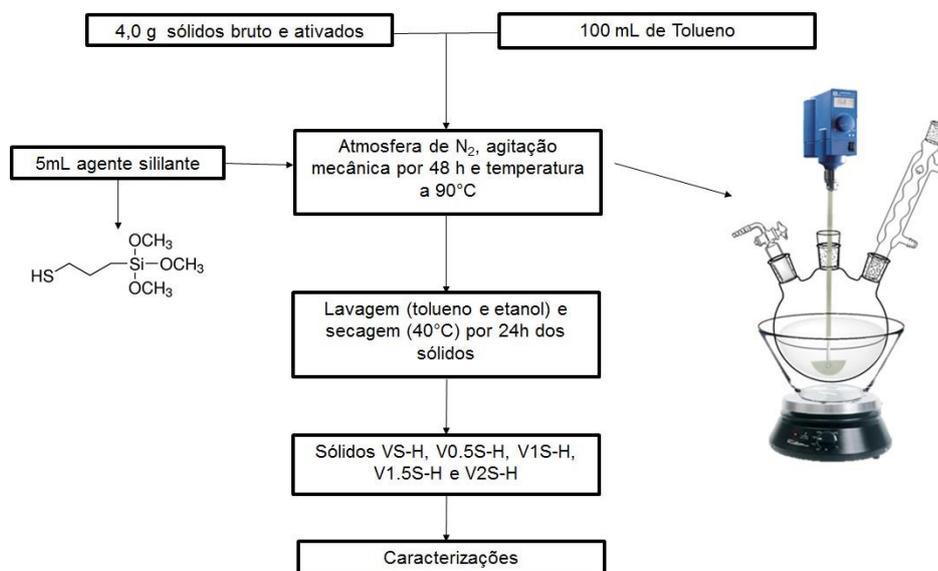


3.3 Modificação química da superfície dos sólidos com agente sililante

Os sólidos obtidos após a ativação ácida, V0,5; V1; V1,5 e V2, além da vermiculita bruta, reagiram com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

No processo, 4,0 g dos sólidos foram secos em estufa por 15 h a 100 °C, afim de remover a água fisicamente adsorvida. Em seguida, o sólido foi transferido para um balão de três bocas em que foi adicionado 100,0 mL de tolueno mantidos a 90 °C sob refluxo, atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica. Em seguida, um volume de 5,0 mL do agente sililante foi adicionado ao sistema (SANTOS *et al.*, 2016). A reação ocorreu durante um período de 48 h e os novos materiais modificados foram lavados com tolueno e etanol até teste negativo para o grupo mercapto (VIERIA *et al.*, 1997). Nesse teste, gotas de uma solução de nitrato de prata com concentração de 0,02 mol L⁻¹ foram adicionadas nos sobrenadantes das lavagens até não ser possível observar a formação de um precipitado branco de AgS, indicando uma diminuição da quantidade de silano sem reagir. Finalmente, os sólidos foram secos em estufa a 40 °C por 24 h. Um resumo do processo de silanização pode ser visualizado da Figura 15. Os sólidos obtidos foram denominados como VS-H; V0,5S-H; V1S-H; V1,5S-H e V2S-H.

Figura 15: Fluxograma do processo de modificação química por silanização da superfície dos sólidos lixiviados e natural.



3.4 Caracterizações

3.4.1 Análise química

A determinação da composição química da amostra de vermiculita foi realizada via análise química no Laboratório de Análises Químicas Puriquima, São Paulo. A abertura da amostra foi realizada por via úmida, em que o sólido passou por um processo de digestão em uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). Os teores de silício e de alumínio foram determinados por gravimetria após fusão com sódio e os metais em solução foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica.

3.4.2 Difração de raios X

A utilização da técnica de difração de raios X para sólidos lamelares é de grande utilidade pois pode-se obter informações como o tipo e a natureza das fases cristalinas, grau de cristalinidade, além da distância basal entre as camadas. Assim, utilizando a lei de Bragg, foi calculado o espaçamento basal (d), obtido através da intensidade do pico de difração do plano (002), dado pela Equação 1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

n = número inteiro

λ = comprimento de onda de raios X incidentes

θ = ângulo de difração

d = espaçamento basal

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo XDR-6000, marca SHIMADZU, utilizando como fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), operando a potência de 2 kVA, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo de 2θ entre 3 e 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.4.3 Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro modelo PRESTIGE – 21, da marca SHIMADZU pela técnica da pastilha de KBr, na proporção em massa de 1:100 de KBr. A varredura foi na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 30 scans de acumulação.

3.4.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi obtida pelo método descrito por Choo *et al.* (2016), utilizando acetato de amônio a pH 7,0. Inicialmente, 3,0 g de amostra de vermiculita foram suspensos em 250,0 mL de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$ com agitação durante 48 h. O procedimento foi repetido mais duas vezes e, finalmente, o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada e depois seco a 313 K. A CTC foi calculada a partir do teor de nitrogênio na amostra, obtida por análise elementar de CHN.

3.4.5 Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio, CHN

Os teores de CHN foram determinados em um analisador microelementar Perkin Elmer, modelo PE 2400, pertencente ao laboratório da central analítica do Instituto de Química da USP, São Paulo.

3.4.6 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, SHIMADZU, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 283 K min⁻¹. A faixa de temperatura foi de 273-1200 K.

3.4.7 Análise textural

As amostras foram aquecidas a 403 K por 3 h em um Belprep II, da BEL, com fluxo de N₂ (g), para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. Em seguida as amostras foram analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORP II, da BEL JAPAN, utilizando N₂ (g) e padrão de He, em um Dewar contendo N₂ (l). Os dados de volume de nitrogênio adsorvido e desorvido em várias pressões relativas foram utilizados para gerar informações sobre a área superficial, distribuição e tamanho médio de poros. As medidas foram calculadas baseadas nas teorias de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938). O volume de microporos foi obtido utilizando o método t-plot (GEEG e SING, 1982).

3.4.8 Medidas de ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato para água nas amostras silanizadas foram realizadas pelo Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP, São Paulo. As medidas de ângulo de contato (Θ) foram realizadas em duplicata ou triplicata, utilizando o método de Washburn, num equipamento Krüss K100, com precisão de $\pm 0,00001$ g, na temperatura de $(21,5 \pm 0,3)$ °C. A quantidade de amostra utilizada em cada experimento foi próxima a 1,00 g. As amostras foram deixadas em

estufa a 343 K por 4 h, ou até massa constante. A variação nas respostas ficou em torno de 5%.

Primeiramente foram realizadas as medidas com n-hexano para a determinação da constante de Washburn (C_w) a partir da variação de m^2 com o tempo. Depois foram realizadas as medidas com água.

3.5 Avaliação *in vitro* da atividade antimicrobiana

3.5.1 Cepa bacteriana e preparo do inóculo bacteriano

A cepa bacteriana utilizada foi a da espécie *Escherichia coli* (ATCC 25922). A partir das culturas bacterianas mantidas em ágar nutriente a 4 °C, transferiu-se uma alçada do crescimento bacteriano para um tubo falcon contendo 3,0 mL do meio Brain Heart Infusion Broth a 3% (BHI), seguido de incubação a 37 °C por 24 h. A partir desta cultura em BHI preparou-se uma suspensão bacteriana padronizada para uma densidade equivalente a 0,5 na escala Mac Farland, aproximadamente $1,5 \times 10^8$ UFC/mL (Unidades Formadoras de Colônias - UFC). E em seguida, foram realizadas diluições decimais seriadas, em solução salina fisiológica, obtendo-se uma suspensão de $1,5 \times 10^4$ UFC/mL.

3.5.2 Teste do contato direto

O teste antimicrobiano foi realizado por contato direto, segundo a metodologia de Zheng e Zhu (2003), tendo como resultado a contagem de unidade formadora de colônias (UFC). Para a realização do teste a suspensão bacteriana padronizada foi submetida a diluições seriadas decimais até obtenção da diluição 10^{-4} ($1,5 \times 10^4$ UFC/mL). Em seguida, 2000 μ L desta suspensão diluída foram transferidas para um tubo tipo falcon esterilizado, ao qual foi adicionado 2000 μ g dos materiais (antes e após a silanização). Para determinação do efeito inibitório, 100 μ L desta suspensão foram transferidos para placas de Petri contendo o meio ágar Blood Agar Base (Columbia) e semeadas com o auxílio de uma alça de Drigalsky pelo método *spread plate*. As placas foram incubadas na estufa microbiológica por 24 h a 37 °C, em

seguida foi feita a contagem das unidades formadoras de colônia (UFC). O teste foi realizado em triplicata para cada uma das concentrações testadas. No Controle positivo os produtos foram substituídos por uma solução salina (2000 µL) para posterior comparação das soluções com os produtos testados.

O efeito inibitório produzido por cada solução-teste foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100\% \quad \text{Eq. 2}$$

Em que η é definido como o efeito inibitório, N_1 é a média aritmética das unidades formadoras de colônia das placas controle e N_2 é a média aritmética das unidades formadoras de colônia de cada uma das soluções testadas.

Os testes microbiológicos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV)-UFPI, coordenado pelo professor Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Matrizes ativadas

4.1.1 Análise química

A composição química de um filossilicato, tal como a vermiculita, apresenta basicamente sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO) em seu esqueleto inorgânico. Os componentes presentes na vermiculita pura e ativada, Tabela 5, foram quantificados em forma de óxidos, através da análise de composição desses sólidos.

A vermiculita bruta, Tabela 5, apresenta uma maior percentagem de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO , contendo também quantidades significativas de Fe_2O_3 e TiO_2 em menores quantidades, confirmando substituições isomórficas, que são características da maioria dos filossilicatos de origem natural (BRIGATTI *et al.*, 2013). A quantidade de K_2O é um aspecto importante para caracterizar uma vermiculita por análise química, cujo teor não deve exceder 0,35 % em massa para que seja dita pura, uma vez que a principal alteração de uma mica trioctaédrica para esse argilomineral é a substituição de K^+ por Mg^{2+} (FOSTER, 1963 e JUSTO *et al.*, 1989). O valor encontrado para a vermiculita nesse estudo foi 2,04%, indicando assim que a amostra possui, possivelmente, traços de mica (RITZ *et al.*, 2014). De fato, um estudo prévio mostrou que vermiculita brasileira, oriunda da mina de Santa Luzia, é resultado de uma mudança de flogopita e biotita, que ocorre principalmente em zonas de complexos máficos, ultramáficos e carbonatitos. Marcos e colaboradores (2003) realizaram um estudo dos teores de K_2O presentes em três vermiculitas distintas, de origem brasileira (Piauí), chinesa e espanhola (Huelva), e os resultados indicaram que a única amostra pura foi encontrada em Huelva, com uma percentagem por volta de 0,033% de K_2O , e em contrapartida, as amostras do Piauí e China não foram classificadas como puras devido à quantidade de K_2O de 3,54 e 7,48%, respectivamente.

O somatório dos elementos que compõem o material estudado resultou em 84,29%, sendo que o restante de 15,39%, que foi quantificado como perda ao fogo, pode ser atribuído à água intercalada de coordenação, à decomposição de grupos

hidroxilas do argilomineral e ainda a presença de matéria orgânica (SANTOS *et al.*, 2015).

As amostras ativadas (Tabela 5) mostraram mudanças significativas com o aumento da concentração do ácido. A quantidade de SiO₂ aumentou linearmente após o tratamento com ácido nítrico, devido à dissolução de outros componentes como magnésio, alumínio e ferro, com um máximo de 55,74% de SiO₂ para a amostra V2.

Tabela 5: Análise química da vermiculita e dos sólidos ativados.

Constituintes	Vermiculita bruta	Amostras Massa (%)				L.D.
		V0,5	V1	V1,5	V2	
SiO ₂	38,51	41,09	49,28	52,78	55,74	0,01
Al ₂ O ₃	12,84	11,22	8,72	6,75	5,54	0,01
Fe ₂ O ₃	8,71	9,05	7,92	6,48	6,22	0,01
TiO ₂	1,40	1,54	1,02	0,98	1,18	0,01
CaO	0,03	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01
MgO	20,53	16,92	11,14	8,89	7,33	0,01
Na ₂ O	0,23	0,20	0,07	< L.D.	< L.D.	0,01
K ₂ O	2,04	2,18	2,07	1,42	1,07	0,01
Perda ao fogo	15,39	17,53	19,48	22,38	22,45	0,01
Σ	99,68	99,73	99,7	99,68	99,53	-

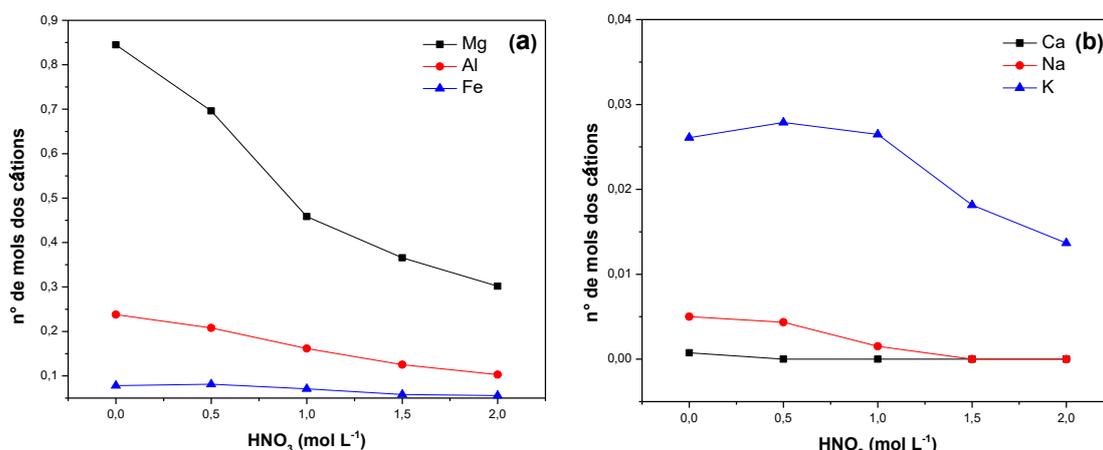
L.D. = Limite de detecção da análise.

As mudanças nas quantidades de Mg²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺ em cada amostra ativada (Figura 16 (a)), mostraram uma tendência de velocidade de dissolução desses constituintes, segundo a ordem Mg²⁺ > Al³⁺ > Fe³⁺. Esse fato pode ser atribuído à diminuição da solubilidade de íons de ferro em valores de pH baixos, em relação aos íons Mg²⁺ e Al³⁺ (TEMUUJI *et al.*, 2003). Para as quantidades dos cátions interlamelares (Figura 16 (b)), a ordem de velocidade de dissolução foi de Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺. Santos (2015) reporta que a solubilidade do íon Na⁺ foi maior do que o Ca²⁺ em meio ácido, porém, vale salientar que em sua análise química o teor de cálcio (2,32%) é significativamente maior do que o encontrado nesse trabalho (0,03%). A ordem de solubilidade dos íons da estrutura da vermiculita foi a seguinte:

Íons interlamelares > íons octaédricos > íons tetraédricos

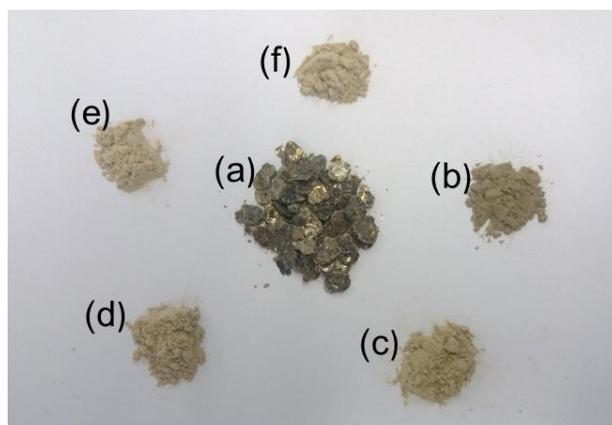
Outra observação é a baixa quantidade do íon K⁺ removido em relação aos sólidos lixiviados, o que é inesperado uma vez que esse íon é interlamelar. Isso pode ser atribuído à presença de mica contida nesse material, que é dissolvida mais vagorosamente do que a vermiculita (TEMUUJI *et al.*, 2003).

Figura 16: Quantidades em mols dos cátions presentes nas amostras da vermiculita bruta e ativadas (a) Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} e (b) Na^+ , Ca^{2+} e K^+ .



A ativação ácida proporcionou alterações na coloração dos sólidos, Figura 17, a variação na coloração da vermiculita em relação a amostra inicial. Nos sólidos ativados, pode-se observar tonalidades mais claras com o aumento da concentração do ácido em comparação com a tonalidade mais escura da vermiculita bruta. Esse fato pode ser atribuído a saída de ferro dos materiais ativados, como pode ser observado nos dados de análise química.

Figura 17: Fotografias dos sólidos (a) bruto não macerado, (b) macerado, e após ativação ácida (c) V0,5; (d) V1; (e) V1,5 e (f) V2.

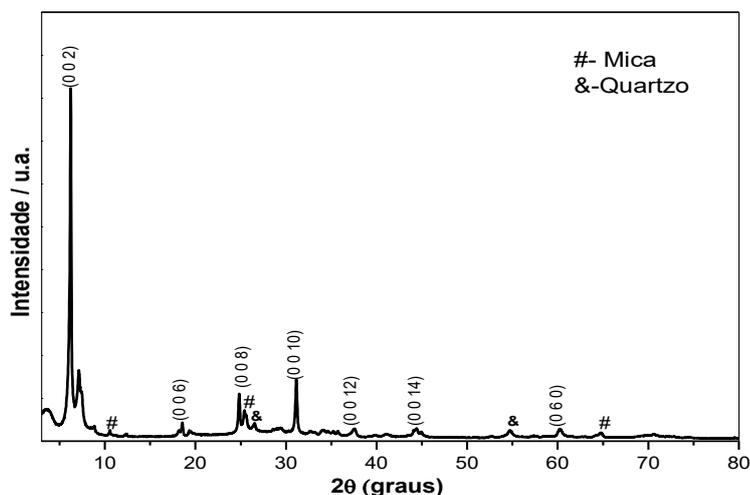


4.1.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada nos sólidos a fim de examinar as possíveis mudanças na cristalinidade e no espaçamento basal tanto da amostra de partida, Figura 18, quanto das lixiviadas, Figura 19. Os materiais foram analisados

com base em estudos recentes da literatura (SANTOS *et al.*, 2015; RITZ *et al.*, 2014 e MARCOS *et al.*, 2009).

Figura 18: Difratograma de raios X da vermiculita bruta



O primeiro pico mais intenso (Figura 18), característico da vermiculita, representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,21^\circ$, que equivale a uma distância interlamelar **d** de 1,42 nm, que está em concordância com a literatura (SANTOS *et al.*, 2015; RITZ *et al.*, 2014).

Lagaly (2013) sugere que argilominerais podem possuir até quatro “pseudo-camadas” de água em seu espaço interlamelar, dependendo do **d** de cada sólido, sendo que para vermiculitas com duas camadas de água, como é o caso desse material em estudo, a distância interlamelar é por volta de 1,4 a 1,5 nm. Os picos em 2θ igual a $18,6^\circ$; $24,9^\circ$; $31,3^\circ$; $37,6^\circ$ e $44,3^\circ$ foram indexados, respectivamente, aos planos 006 (**d** = 0,477 nm), 008 (**d** = 0,357 nm), 0010 (**d** = 0,287 nm), 0012 (**d** = 0,239 nm) e 0014 (**d** = 0,203 nm) em acordo com a carta ICDD 00-016-0613.

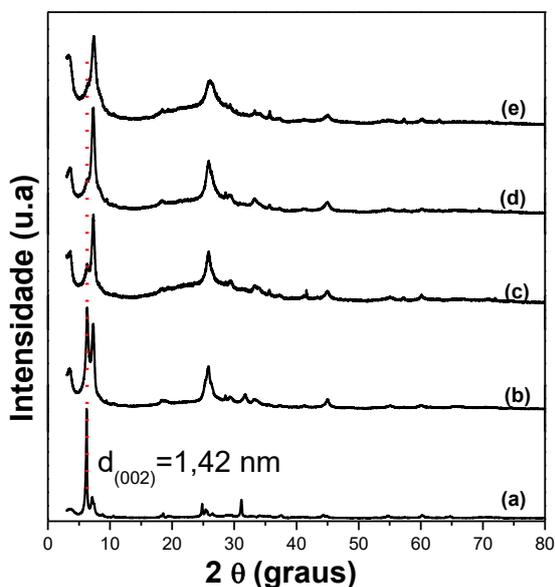
A distinção entre dioctaédrico e trioctaédrico nos argilominerais pode ser feita através da reflexão do plano (060), uma vez que a dimensão de *b* na célula unitária é sensível ao tamanho dos possíveis cátions que estão no sítio da camada octaédrica (MOORE, 1997). Para valores de **d**(060) entre 0,149 e 0,151 nm, o argilomineral apresenta estrutura dioctaédrica e para valores entre 0,151 e 0,153 nm apresenta estrutura trioctaédrica (MOORE, 1997 e VELDE, 1992). Levando em conta estes dados, a vermiculita estudada foi do tipo trioctaédrica, pois o valor para a distância interplanar **d** para o plano (060) foi de 0,153 nm, além de apresentar coerência com

os dados da análise química. A presença de contaminantes nesse material, como quartzo (MARCOS *et al.*, 2009) e mica (HARRAZ e HAMDY, 2010 e TEMUUJI *et al.*, 2003), é frequente, uma vez que se trata de material natural. A reflexão em $3,58^\circ$ ($d = 24,64$ nm) corresponde segundo a literatura à vermiculita super expandida devido à água interlamelar ou fase interestratificada (HARRAZ e HAMDY, 2010). Enquanto que a fase em $7,15^\circ$ ($d = 12,35$ nm) é controversa tendo sido atribuída à vermiculita com um plano de moléculas de água (SANTOS *et al.*, 2016).

O tratamento ácido de argilominerais promove uma drástica diminuição da cristalinidade desse material, uma vez que há uma dissolução dos metais presentes nesse sólido (KOMADEL e MADEJOVÁ, 2013). Fatores como tempo de contato e concentração do ácido poderão resultar na formação de uma estrutura tridimensional de sílica amorfa (SANTOS *et al.*, 2015 e PENTRÁK *et al.*, 2010). Yu (2012) submeteu a vermiculita a um tratamento ácido com diferentes valores de concentração, obtendo como resultado que em concentrações altas de ácido, houve um acentuado ataque à estrutura inorgânica, destruindo assim a estrutura cristalina da argila formando uma rede tridimensional de sílica amorfa.

Os difratogramas dos sólidos ativados, Figura 19, mostraram uma diminuição do pico referente ao plano (002) da vermiculita, à medida que a concentração do ácido aumentou, sugerindo que tanto a folha octaédrica, quanto a tetraédrica foram modificadas (SANTOS *et al.*, 2015).

Figura 19: Difratogramas de raios X para (a) vermiculita bruta e suas amostras ativadas com ácido (b) V0,5; (c) V1, (d) V1,5 e (e) V2.



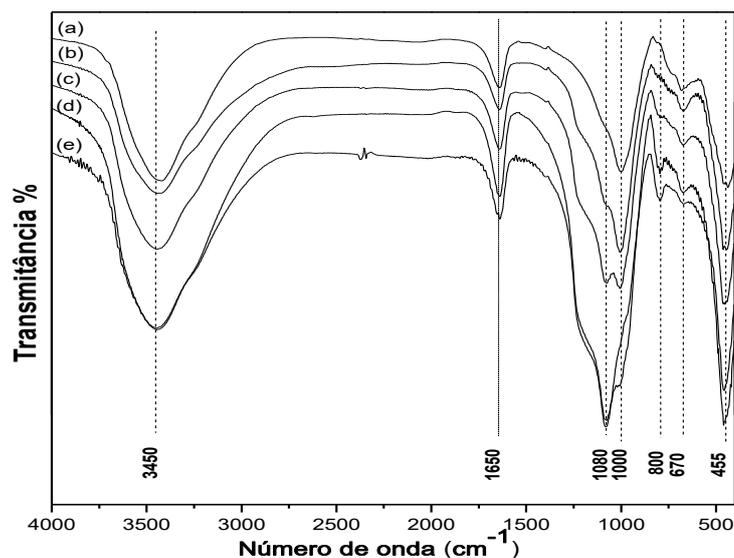
4.1.3 Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, método frequentemente utilizado para investigar a estrutura, ligações e propriedades químicas nesse material (MADEJOVÁ, 2003). Os espectros para vermiculita bruta e para os sólidos após o tratamento ácido são apresentados na Figura 19.

No espectro da Figura 20 (a), referente à vermiculita bruta, observa-se uma banda larga em 3450 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H da água e em 1650 cm^{-1} associada à deformação da ligação O-H da água (RITZ *et al.*, 2014). A banda intensa em 1000 cm^{-1} foi devido ao modo vibracional de estiramento do grupo Si-O, característico desse material (CHMIELARZ *et al.*, 2012). A banda em 670 cm^{-1} e a banda intensa em 455 cm^{-1} foram relacionadas, respectivamente, às deformações angulares de grupos Al-O-Si e Si-O-Si, presentes na vermiculita, (CHMIELARZ *et al.*, 2012).

Os espectros da amostra pura e das tratadas com ácido foram muito similares, não podendo ser notado possíveis deslocamento nas bandas, porém foi observada uma mudança nos espectros na região entre $1080\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ após o tratamento ácido. Observa-se que com o aumento da concentração do ácido usado no tratamento da vermiculita, houve um aumento gradativo na intensidade das bandas em 1080 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , Figura 20 (b)-(e), referentes às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de Si-O (KOMADEL e MADEJOVÁ 2013; RITZ *et al.* 2014). Segundo trabalhos na literatura (SANTOS *et al.*, 2015; RITZ *et al.* 2014; CHMIELARZ *et al.*, 2012; STEUDEL *et al.*, 2009) essas absorções resultantes da ativação ácida, podem ser associadas com a presença de sílica amorfa, uma vez que o tratamento ácido transforma parcialmente o argilomineral em uma estrutura tridimensional de sílica amorfa, o que é indicativo da diminuição da cristalinidade da vermiculita, observados no resultado da difração de raios X.

Figura 20: Espectros na região do infravermelho para as amostras da (a) vermiculita bruta, (b) V0,5; (c) V1; (d) 1,5 e (e) V2.



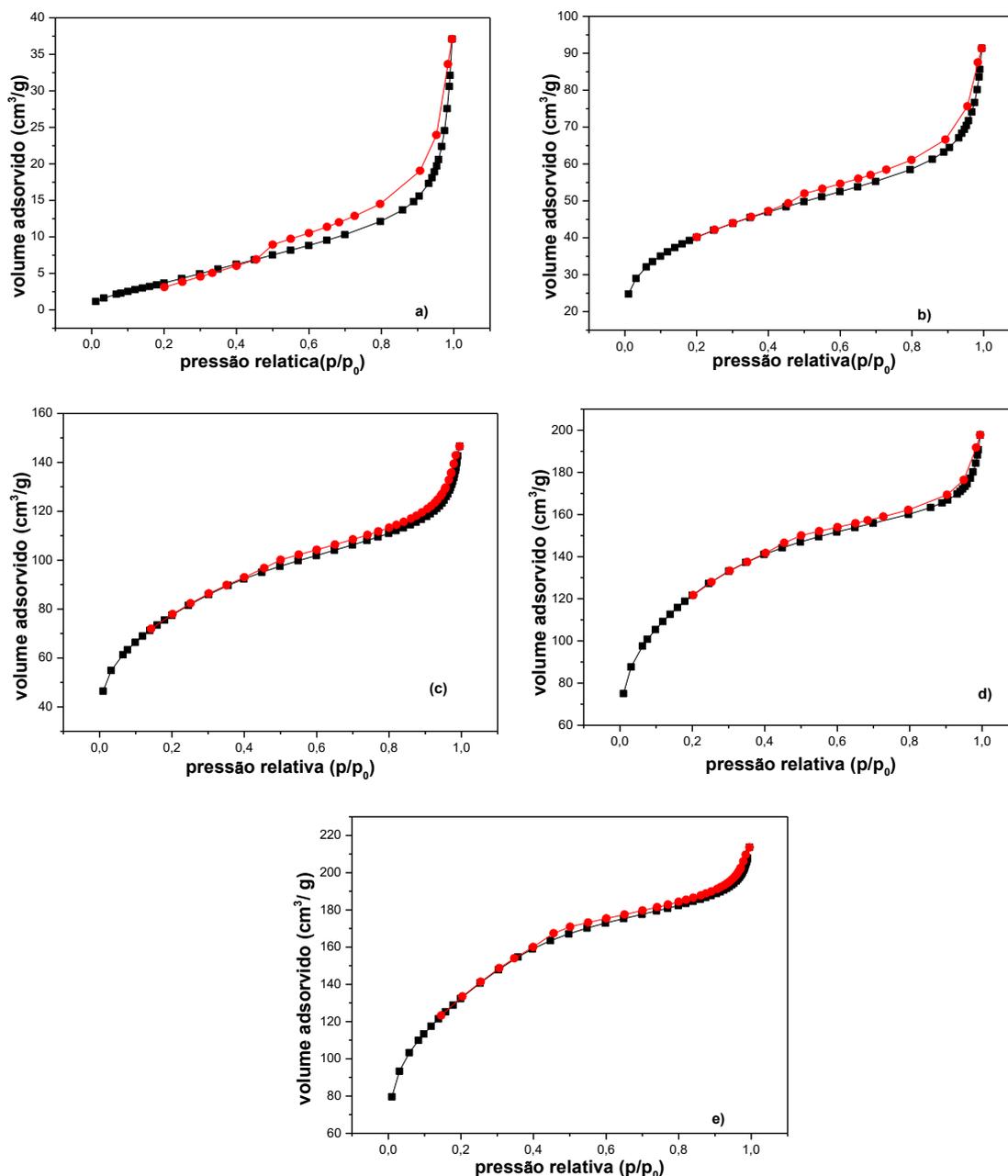
4.1.4 Análise textural

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 permitem determinar propriedades texturais como, por exemplo, área superficial, volume de poro e tamanho de poro. Tal caracterização se faz necessária em argilominerais ativados com ácido, uma vez que pode mensurar mudanças físicas nesse material, tanto como a elevação da área superficial e o volume médio de poros (KOMADEL, 2016).

De acordo com as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos sólidos bruto e ativados, visualizadas na Figura 21, observa-se que a isoterma para o sólido bruto, Figura 21 (a), apresenta características de isoterma do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) (BRUNAUER *et al.*, 1940; GEEG e SING, 1982).

A isoterma do tipo II, segundo a IUPAC, pode ser característica de materiais não porosos ou macroporosos (GEEG e SING 1982). No presente caso, essa isoterma apresenta histerese em pressão parcial de valor P/P_0 de 0,45, classificadas pela IUPAC como histerese do tipo H3, indicando que esse material apresenta mesoporos em formato de fenda, como reportado também por Maqueda e colaboradores (2009).

Figura 21: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para as amostras (a) vermiculita bruta, (b) V0,5, (c) V1, (d) V1,5 e (e) V2.



Nas amostras ativadas, houve uma mudança gradativa no perfil da isoterma, em que pode ser visto a transição de uma isoterma do tipo II, na amostra bruta, para uma isoterma do tipo I, nas amostras ativadas com a elevação da concentração do ácido, Figura 21 (b-e). Esse fato pode ser relacionado à criação de poros resultantes do ataque ácido nesses materiais, o que ocasiona a lixiviação de cátions presentes na sua estrutura (SANTOS *et al.*, 2015).

A isoterma do tipo I, segundo a IUPAC, é característica de sólidos microporosos (BRANTLEY e MELLOTT, 2000). Observa-se ainda a histerese do tipo H3 nas isotermas dos sólidos após a ativação, o que indica a presença ainda de mesoporos em formato de fendas (GEEG e SING, 1982). Percebe-se ainda que essa histerese diminui com o aumento da concentração do ácido, indicando uma menor quantidade de mesoporos nesses materiais ativados. Resultados similares foram obtidos com a ativação ácida de vermiculitas por Maqueda e colaboradores (2007) e Chmielarz e colaboradores (2014).

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 é determinada a área superficial total (S_{BET}) dos sólidos, Tabela 6, cujo valor para a vermiculita bruta foi de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sem qualquer microporosidade. Esses dados corroboram com alguns resultados da literatura para a vermiculita bruta (MAQUEDA *et al.*, 2007; MAQUEDA *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2015).

Os valores de área superficial para os sólidos ativados, Tabela 6, aumentaram proporcionalmente com o aumento da concentração da solução de HNO_3 no processo de ativação ácida, apresentando um máximo de área superficial de $477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Apesar da significativa mudança na área superficial após a ativação ácida, outros resultados na literatura reportam valores superiores ou inferiores, como por exemplo, $670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (TEMUUJIN *et al.*, 2003) e $751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (WANG *et al.*, 2016). Kupkova e colaboradores (2015) ativaram com ácido vermiculitas de origem tcheca e brasileira obtendo áreas superficiais máximas de 273 e $226 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Outro trabalho que vale destacar pela área superficial elevada obtida para esse mesmo sólido, foi no estudo de Maqueda e colaboradores (2007), em que os sólidos de partida foram macerados e não macerados antes da ativação ácida, cujos valores de área máxima para os sólidos macerados e não macerados foram de $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Na Tabela 6, pode ainda ser observado um aumento do volume de microporos com a ativação ácida em relação à amostra bruta, acompanhado de uma diminuição do diâmetro de poro. Esse fato pode ser atribuído à destruição dos mesoporos e formação de microporos com o ataque ácido (WANG *et al.*, 2016).

Vale salientar ainda que fatores como temperatura, concentração do ácido, tempo de contato e granulometria dos sólidos são fatores fundamentais que devem

ser considerados no que diz respeito à ativação ácida em argilominerais, justificando assim a diferença de área superficial nesses materiais após essa ativação (KOMADEL, 20016).

Tabela 6: Propriedades texturais obtidas por medidas de adsorção/dessorção de N₂ para os sólidos bruto e ativados. S_{BET} - área superficial, V_μ - volume de microporos e D_p - diâmetro médio de poro.

Sólidos	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _μ (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)
Verm. Bruta	16	-	9,6
V0,5	143	0,014	5,7
V1	282	0,016	4,5
V1,5	435	0,039	2,6
V2	477	0,025	3,7

4.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica de um argilomineral puro ou modificado (GUGGENHEIM e GROOS, 2001). Na literatura, há alguns trabalhos reportando a estabilidade térmica de argilominerais, mais especificamente a vermiculita, como por exemplo no estudo feito por Muiambo e colaboradores (2010). Nesse trabalho, o argilomineral vermiculita foi submetido a uma reação de troca catiônica com NaCl durante vários meses (1, 2 e 6 meses) e em seguida foram avaliadas as suas estabilidades térmicas. A perda de massa nesses sólidos iniciou em torno de 100 °C, tendo uma perda de massa total entre 7-10,5% para todos os sólidos.

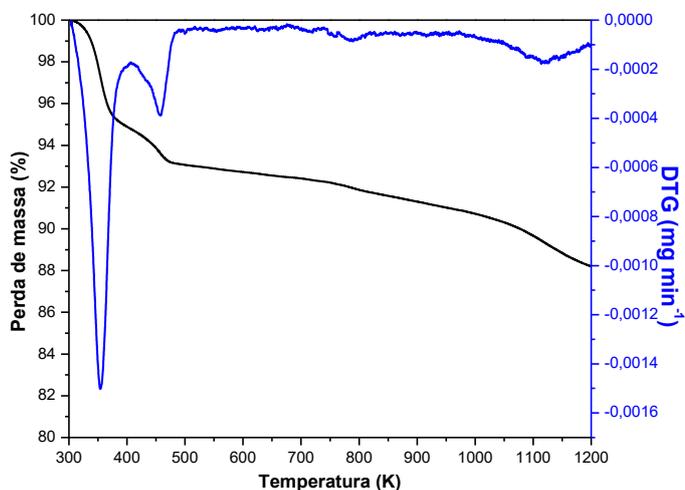
Em outro trabalho, Fernandez e colaboradores (2013) reportam que a vermiculita natural utilizada em seu estudo possui três regiões de perdas de massa em faixas de temperatura distintas. Assim, a perda na faixa entre 25 a 100 °C foi atribuída à desidratação da água fisicamente adsorvida na superfície, que não está em contato com os cátions Interlamelares. Entre 135 a 195 °C, a perda foi atribuída à desidratação de água coordenada aos cátions na região interlamelar. A terceira e última faixa, em torno de 700 °C foi atribuída à condensação dos grupos silanois na estrutura desse material.

Chmielarz e colaboradores (2014), em seu estudo com a vermiculita ativada com H₂SO₄, reportam que há somente duas regiões de perda de massa nesses materiais após a ativação ácida, na faixa entre 100 °C, atribuída à desidratação de água fisicamente adsorvida e na faixa de temperatura em torno de 700 °C, relacionada

à condensação dos grupos silanois. Segundo esses autores, não há perda de massa na região em torno de 200 °C para esses argilominerais ativados com ácido, uma vez que essa faixa de temperatura corresponde à desidratação da água coordenada nos cátions interlamelares, e com o tratamento ácido, esses cátions são facilmente lixiviados.

No presente trabalho, as curvas termogravimétricas para a amostra bruta e ativada com ácido estão representadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente, e resumidas na Tabela 7. Para a vermiculita bruta, a curva apresenta três perdas de massa, sendo a primeira referente à desidratação de água fisicamente adsorvida na superfície desse material através de ligações de hidrogênio na faixa de temperatura entre 304 – 404 K (BALEK *et al.*, 2007 e MAQUEDA *et al.*, 2012). A segunda etapa de perda de massa ocorreu no intervalo entre 411 e 510 K que pode ser atribuída à água interlamelar coordenada com os cátions presentes naquela região (KUPKOVA *et al.*, 2015 e MAQUEDA *et al.*, 2012). Foi observada ainda uma última perda de massa na faixa de temperatura entre 600 a 1150 K relacionada à condensação de grupos silanóis (MAQUEDA *et al.*, 2012 e ALVES *et al.*, 2014).

Figura 22: Curva termogravimétrica e sua derivada para a amostra de vermiculita bruta.



As curvas dos sólidos ativados apresentaram, de uma forma geral, semelhança em seus patamares, possuindo somente duas etapas de perda de massa confirmando o que há descrito na literatura (CHMIELARZ *et al.*, 2014 e KUPKOVA *et al.*, 2015). A primeira perda, a partir de 304 K, foi relacionada à saída de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície desses sólidos, enquanto que a segunda perda,

até aproximadamente 1150 K, foi atribuída à condensação dos grupos silanois (CHMIELARZ *et al.*, 2014).

Nesses resultados da análise termogravimétrica, se esperava um aumento no teor de água devido ao tratamento ácido, tendo em vista que a superfície deve se tornar mais hidrofílica com a presença de mais grupos silanóis, mesmo ocorrendo a saída de cátions hidratados no espaço interlamelar e entrada de cátions H_3O^+ . Este comportamento foi exatamente o obtido à medida que a concentração do ácido aumentou, o sólido resultante perdeu maior massa devido à saída da água fisicamente adsorvida. Este comportamento também concordou com os resultados de perda ao fogo, os quais foram discutidos anteriormente na determinação da composição química.

Figura 23: Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras a) V0,5; b) V1; c) V1,5 e d) V2.

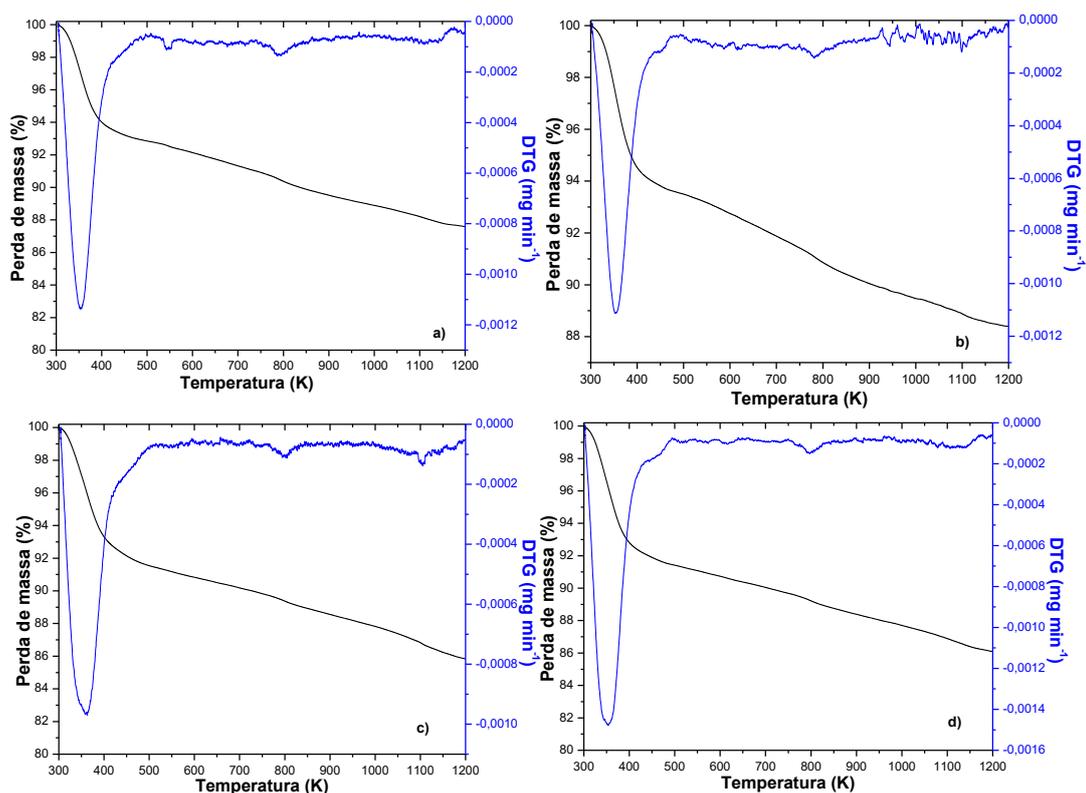


Tabela 7: Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para os sólidos vermiculita bruta; V0,5; V1; V1,5 e V2.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (K)	Perda de massa total (%)
Verm. Bruta	I	5,5	304-404	9,7
	II	2,0	411-510	
	III	2,2	600-1150	
V0,5	I	5,9	304-426	10,7
	II	4,8	600-1150	
V1	I	6,5	304-426	11,5
	II	5,0	600-1150	
V1,5	I	7,4	304-426	13,2
	II	5,8	600-1150	
V2	I	7,7	304-426	12,9
	II	5,2	600-1150	

4.2 Caracterizações das matrizes silanizadas

4.2.1 Análise elementar

Argilominerais modificados com agentes sililantes são costumeiramente caracterizados por análise elementar de carbono a fim de comprovar e quantificar o ancoramento desses grupos orgânicos na superfície ou na região interlamelar desses sólidos em sua forma bruta e/ou ativada (SANTOS *et al.*, 2016).

Neste trabalho, os sólidos modificados com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano foram caracterizados por análise elementar de carbono, cujos resultados referentes à reação com esse grupo orgânico estão na Tabela 8. A partir dos teores de carbono em porcentagem, pode se calcular o número de mols de átomos de carbono em um grama de sólido ($n_c = \%C/12 \times 100$), e assim a quantidade de grupos orgânicos em mmol g^{-1} ancorados, que é dada por $n_c/3$.

Tabela 8: Resultados da análise elementar de carbono para os sólidos modificados

Sólidos	C / %	$n_c / \text{mmol g}^{-1}$	q (mmol g^{-1})
VS-H	1,3	1,08	0,36
V0,5S-H	3,5	2,88	0,96
V1S-H	3,9	3,23	1,10
V1,5S-H	6,0	5,00	1,67
V2S-H	5,7	4,75	1,58

Os dados do percentual de carbono ancorado nos sólidos bruto e ativados demonstraram que a reação foi efetiva. Nas amostras ativadas, observa-se uma quantidade maior de carbono do que para a amostra bruta, o que indica que houve um aumento na reatividade desses materiais com os organossilanos, causada por uma maior quantidade de grupos silanois presentes na superfície desses materiais formados pelo processo de ativação ácida. Assim, a menor quantidade de carbono para a amostra VS-H, que é a vermiculita bruta não ativada, pode ser justificada pela menor quantidade de grupos silanois (SANTOS *et al.*, 2016). O valor máximo da quantidade de carbono ancorado, obtido neste trabalho, está entre os maiores valores encontrados na literatura nos últimos dez anos para a imobilização do agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano tanto na vermiculita, como em outros argilominerais, como pode ser visualizado na Tabela 9.

Tabela 9: Relação de valores (mmol g⁻¹) de carbono e/ou enxofre, referentes a imobilização do agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano em argilominerais nos últimos dez anos.

Sólido	C (mmol g ⁻¹)	S (mmol g ⁻¹)	Referências
Vermiculita	-	-	DIAZ <i>et al.</i> , 2007
Vermiculita	9,91	3,20	WANDERLEY 2009
Vermiculita	-	0,156	TRAN <i>et al.</i> , 2015
Vermiculita	0,16	0,361	NASCIMENTO <i>et al.</i> , 201
MMT	-	1,76	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 2009
MMT	-	0,266	JANG <i>et al.</i> , 2012
MMT	-	0,88	SILVA <i>et al.</i> , 2014
MMT	6,94	1,15	CHEN <i>et al.</i> , 2015
Haloisita	-	0,150	MASSARO <i>et al.</i> , 2014
Haloisita	-	-	KURCZEWSKA <i>et al.</i> , 201
Haloisita	1,00	0,62	PEIXOTO <i>et al.</i> , 2016
Laponita	-	-	KAUP <i>et al.</i> , 2016
Sepiolita	-	1,73	LIANG <i>et al.</i> , 2013
Paligorsquita	-	-	TANG <i>et al.</i> , 2016

4.2.2 Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

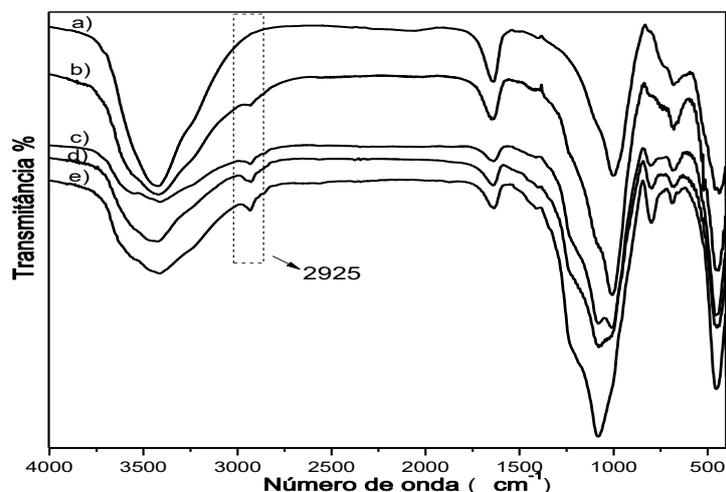
Na literatura, há vários trabalhos em que a espectroscopia de absorção da região do infravermelho de argilas organofílicas é analisada com o intuito de indicar uma possível interação entre o composto orgânico que se almeja incorporar e o material inorgânico. Em trabalhos recentes, foram estudadas moléculas orgânicas contendo o grupo tiol (NASCIMENTO *et al.*, 2016; TRAN *et al.*, 2015, TRAN *et al.*, 2015, KANG *et al.*, 2015, SILVA *et al.*, 2014) em argilominerais.

Guimarães *et al.*, (2009), em seu estudo de silanização em bentonitas com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, observou o aparecimento de bandas de absorção em 3000- 2800 cm^{-1} referentes ao estiramento vibracional da ligação C-H e em 1400 cm^{-1} referente à deformação de grupos CH_2 . Foi observada também uma banda de estiramento da ligação S-H localizada em 2540 cm^{-1} .

Nos espectros dos sólidos organofuncionalizados, Figura 24, pode-se observar o aparecimento de uma nova banda de absorção na região de 2925 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional da ligação C-H para todos os sólidos (LIN-VIEN *et al.*, 1991). Essa absorção característica foi também detectada em argilominerais organofuncionalizados com agentes sililantes de diferentes funcionalidades, como grupos cloro (SANTOS *et al.*, 2016), amino (ROMANZINI *et al.*, 2015) e epoxi (FERNÁNDEZ *et al.*, 2013).

A banda de estiramento da ligação S-H em 2540 cm^{-1} não foi observada em nenhum dos espectros devido à baixa intensidade desta absorção no infravermelho (FONSECA e AIROLDI, 2000). Absorções em 600 a 621 cm^{-1} , referentes à ligação S-S e 2850-2815 cm^{-1} , atribuídas a grupos metoxi não hidrolizados, não foram evidentes nesse trabalho (GUIMARÃES *et al.*, 2009 e OKABAYASHI *et al.*, 2001).

Figura 24: Espectros na região do infravermelho para as mostras: a) VS-H, b) V0,5S-H, c) V1S-H, d) V1,5S-H e e) V2,0S-H.



4.2.3 Difração de raios X

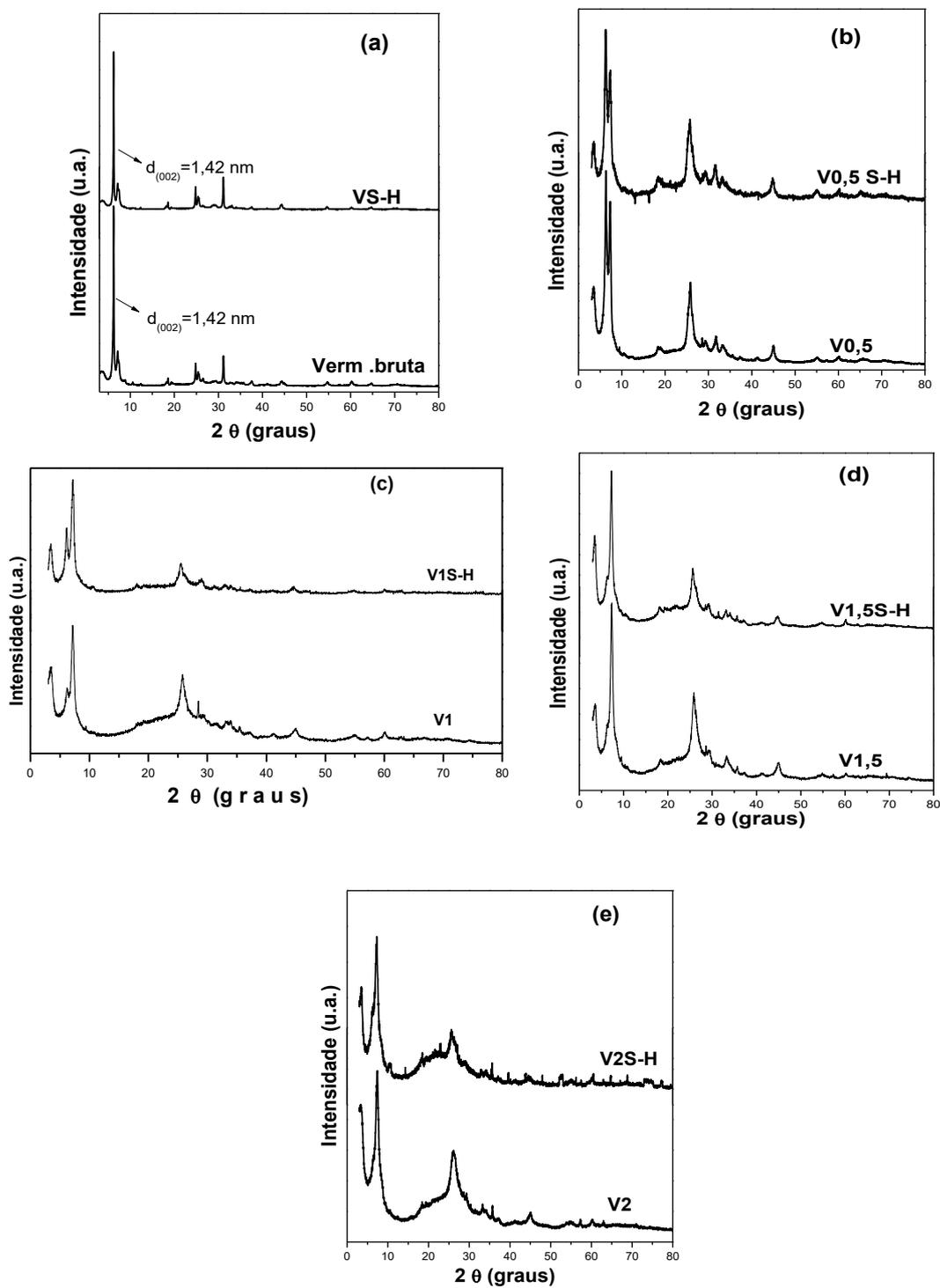
Os difratogramas dos sólidos modificados com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano estão apresentados na Figura 25 e foram obtidos com a finalidade de avaliar se ocorreu alguma alteração na cristalinidade, deslocamento da reflexão no plano $d(002)$, indicando ou não a intercalação do agente sililante.

Para a amostra VS-H, inicialmente, observa-se pouca mudança na sua cristalinidade em relação ao material de partida, uma vez que neste sólido a reação com o agente sililante não ocorre de maneira efetiva, como demonstrado anteriormente.

A distância interlamelar, d , permaneceu com o mesmo valor de 1,42 nm, o que indica que não houve intercalação desse grupo orgânico no espaço interlamelar (SANTOS *et al.*, 2016). Esse fato já era esperado, uma vez que a vermiculita possui é pouco expansível (KOMADEL, 2016)

Os padrões de difratogramas das amostras organicamente modificadas exibem mesmas reflexões do que os sólidos ativados com ácido, não havendo alterações significativas nas distâncias interlamelares dos sólidos modificados, o que sugere que a reação com o agente sililante foi na superfície dos sólidos e não na região interlamelar.

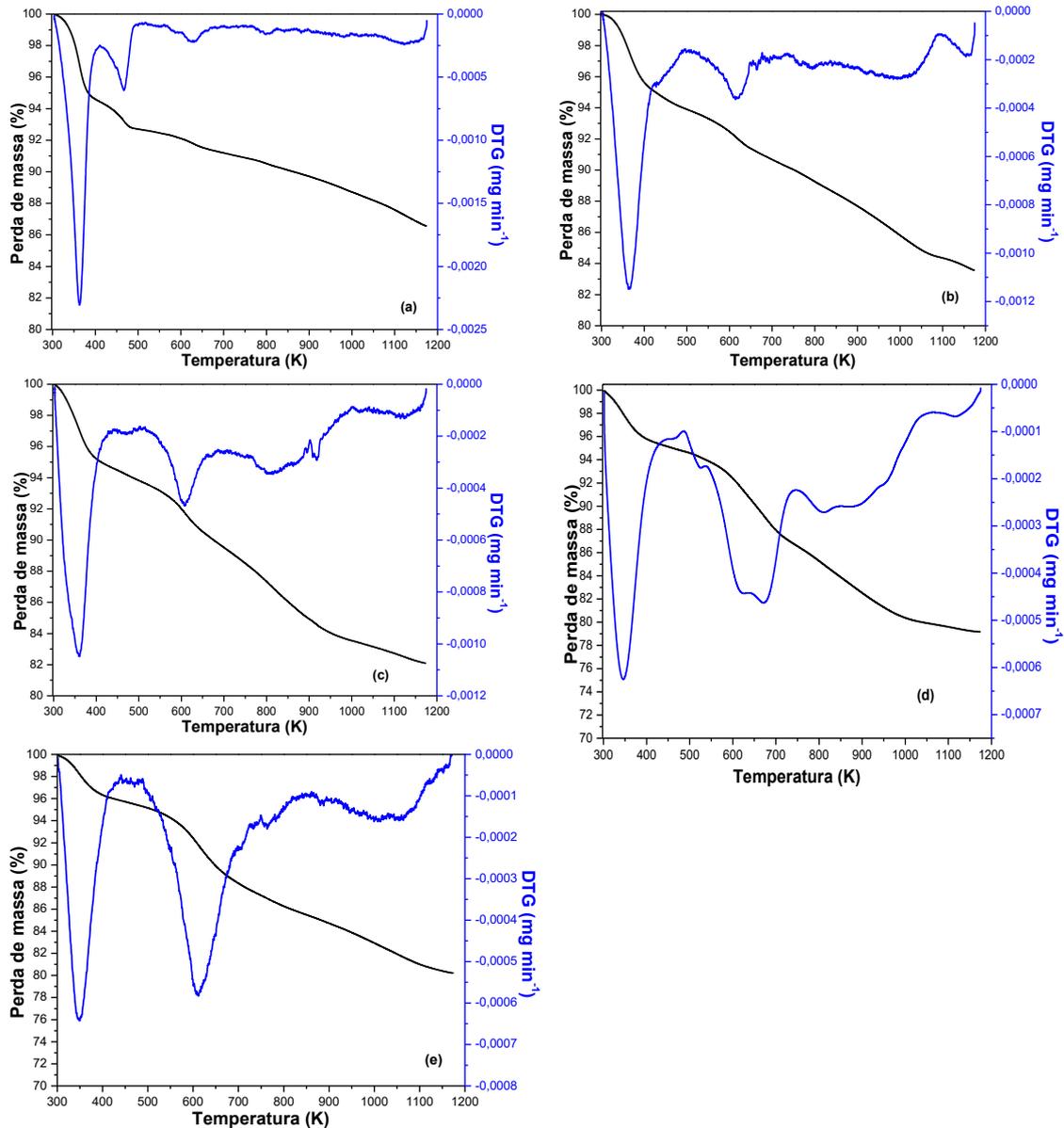
Figura 25: Difratogramas de raios X para as amostras (a) VS-H; (b) V0,5S-H; (c) V1S-H; (d) V1,5S-H e (e) V2S-H e seus respectivos sólidos de partida.



4.2.4 Análise termogravimétrica

A fim de estudar a estabilidade térmica e um possível aumento de perda de massa com o ancoramento do agente sililante, foi realizada análise termogravimétrica para os sólidos silanizados, Figura 26 e Tabela 10.

Figura 26: Curvas termogravimétricas e suas derivadas das amostras a) VS-H; b) V0,5S-H; c) V1S-H; d) V1,5S-H e e) V2S-H.



Para o sólido bruto silanizado, observou-se perdas de massa muito próximas da faixa de perda de massa da amostra de partida, em que a primeira região entre 304 a 411 K foi referente à desidratação de água fisicamente adsorvida, e a faixa entre 411 a 530 K foi atribuída à água coordenada aos cátions presentes na região interlamelar (MAQUEDA *et al.*, 2012).

Na região entre 530-750 K, a perda de massa correspondeu à saída de grupos orgânicos presentes nesse material após a silanização e na faixa de 750-1500 K foi atribuído tanto à decomposição dos grupos silanóis, quanto ainda a saída de possíveis grupos orgânicos ainda presentes (SILVA *et al.*, 2014).

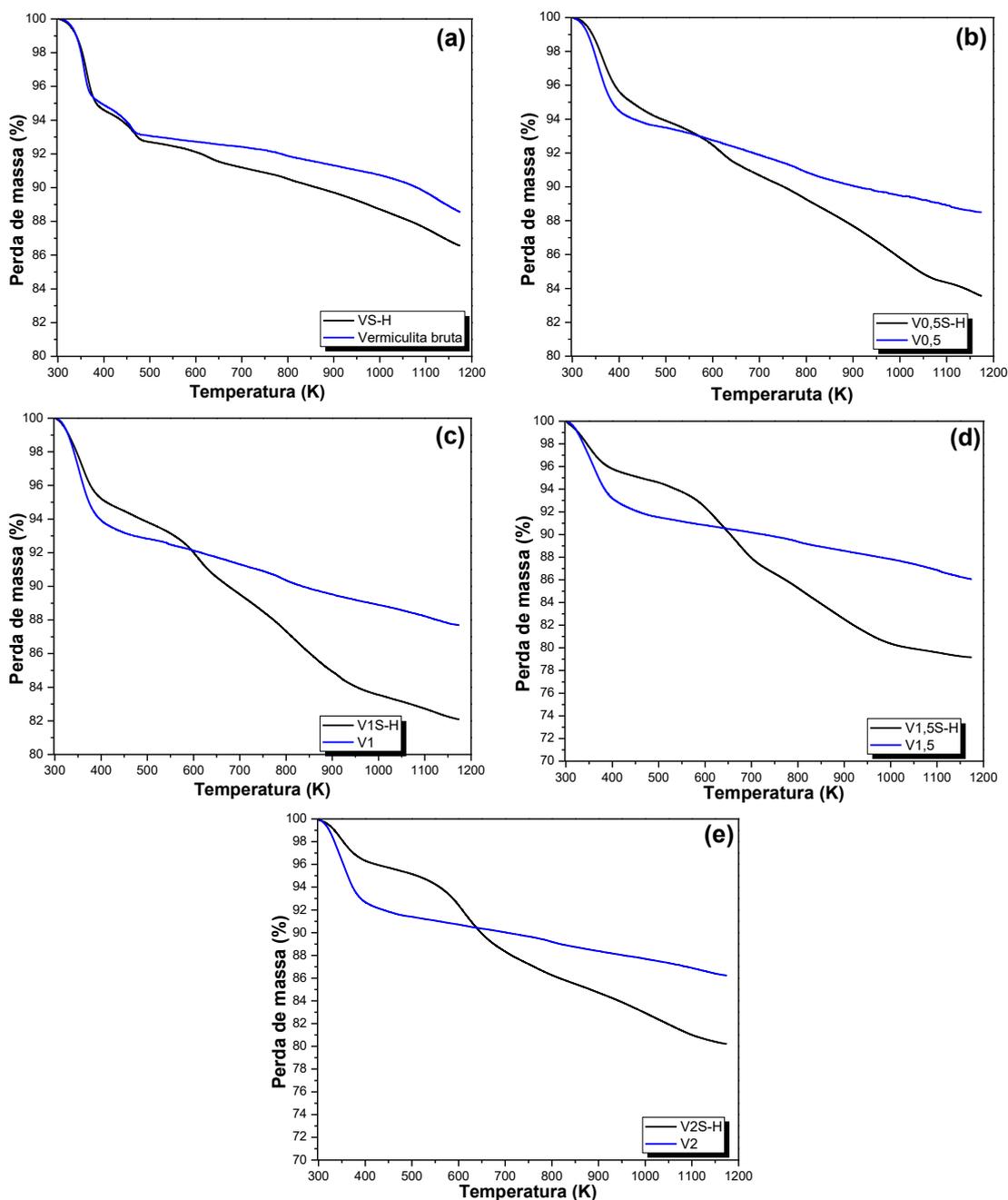
As curvas termogravimétricas das amostras, Figura 26 (b-e), apresentaram etapas de perdas de massa consecutivas sendo atribuídos na região entre 304 a 435 K referentes a desidratação de água fisicamente adsorvida (SILVA *et al.*, 2014). A perda na faixa entre 435 a 750 foi atribuída à saída de matéria orgânica, oriunda da presença do agente sililante ancorado nesses materiais (SILVA *et al.*, 2014 e WU *et al.*, 2015). Já a etapa entre 750 a 1150 correspondeu tanto à condensação dos grupos silanóis presente nesses materiais formados pela ativação ácida, quanto pode ser também atribuída a resquícios de matéria orgânica ainda presente nesse material (SILVA *et al.*, 2014 e WU *et al.*, 2015).

Tabela 10: Dados de perdas de massa obtidas de termogravimetria (TG/DTG) para os sólidos VSH, V0,5S-H, V1S-H, V1,5S-H e V2S-H.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (K)	Perda de massa total (%)
VS-H	I	5,0	304-411	11,5
	II	1,8	411-530	
	III	4,7	530-700	
	IV		700-1500	
V0,5S-H	I	5,0	304-435	16,9
	II	6,6	435-750	
	III	5,3	750-1150	
V1S-H	I	5,1	304-440	17,7
	II	7,5	440-750	
	III	2,1	750-1150	
V1,5S-H	I	4,7	303-454	20,5
	II	9,3	454-740	
	III	6,5	740-1150	
V2S-H	I	4,0	304-440	19,3
	II	8,3	440-740	
	III	7,0	740-1150	

Na Figura 27 estão apresentadas, para fins comparativos, as curvas termogravimétricas das amostras silanizadas e sólidos precursores.

Figura 27: Curvas termogravimétricas para as amostras silanizadas e seus respectivos sólidos precursores (a) Vermiculita bruta e VS-H; (b) V0,5 e V0,5S-H; (c) V1 e V1S-H; (d) V1,5 e V1,5S-H; (e) V2 e V2S-H.



Observa-se que a perda referente à saída de água foi menor para as amostras silanizadas em relação ao material de partida, uma vez que após a organofuncionalização, o material se torna mais hidrofóbico em relação aos sólidos precursores (WU *et al.*, 2015). Observa-se ainda que na faixa do intervalo de

temperatura de 411 a 1150 K, as amostras silanizadas apresentaram uma perda de massa superior, o que pode ser atribuído ao ancoramento do agente sililante (SILVA *et al.*, 2014 e WU *et al.*, 2015).

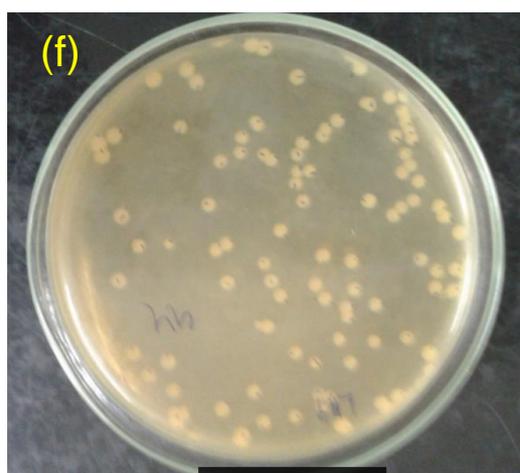
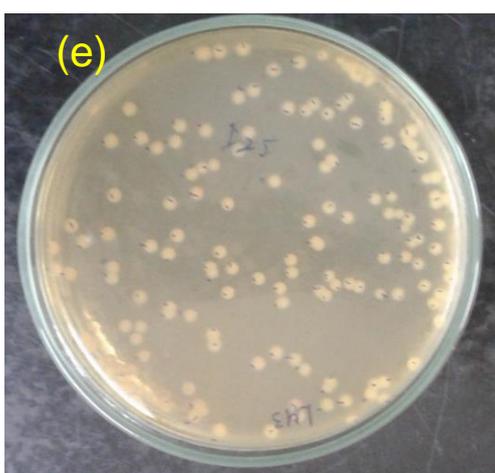
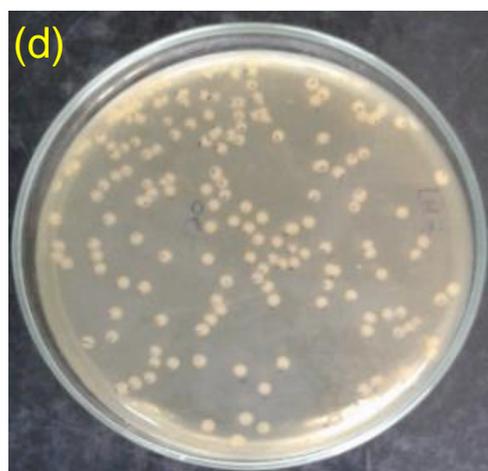
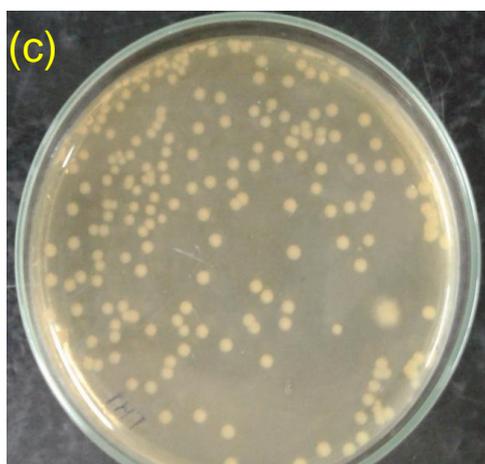
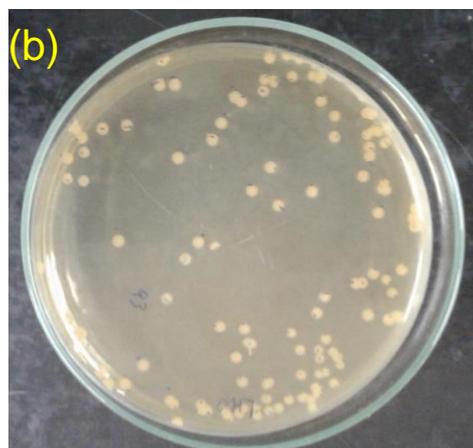
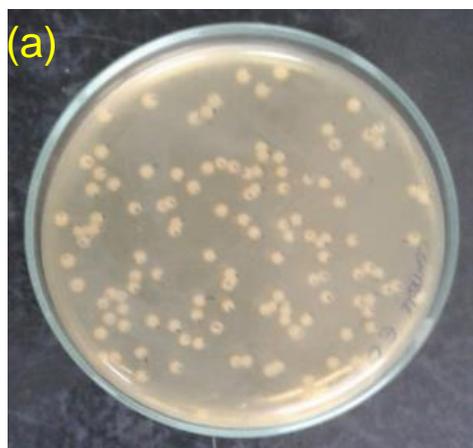
Na literatura, a quantidade de agente sililante imobilizado pode ser quantificada utilizando as curvas termogravimétricas (BERTUOLI *et al.*, (2014). Nesse estudo, esses autores propõem utilizar a etapa de perda de massa na faixa de temperatura de 200 a 600 °C, para amostra silanizada, em comparação com os sólidos de partida, e assim, saber a quantidade de grupos ancorados. Vale salientar que em trabalhos que utilizam sólidos ativados com ácido como material precursor para a reação de silanização, esse tipo de quantificação não pode ser utilizado pois não é possível avaliar com precisão o número de silanos presentes no material, uma vez que a faixa de perda de massa do grupo orgânico é muito próxima da faixa de condensação dos grupos silanois gerados na ativação com ácido.

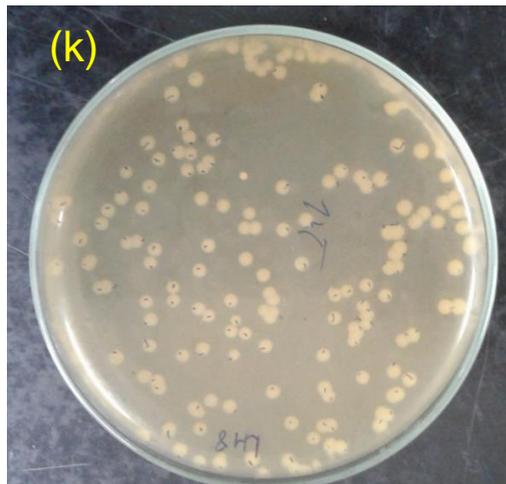
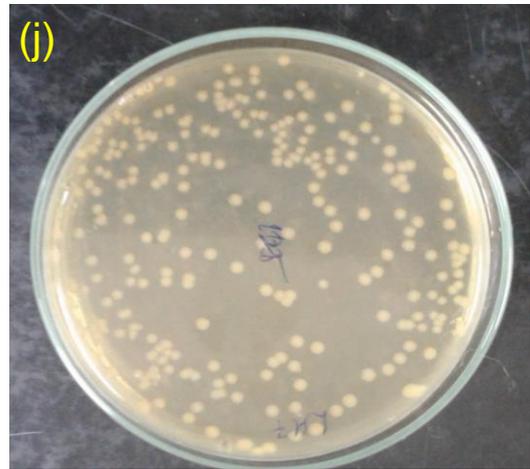
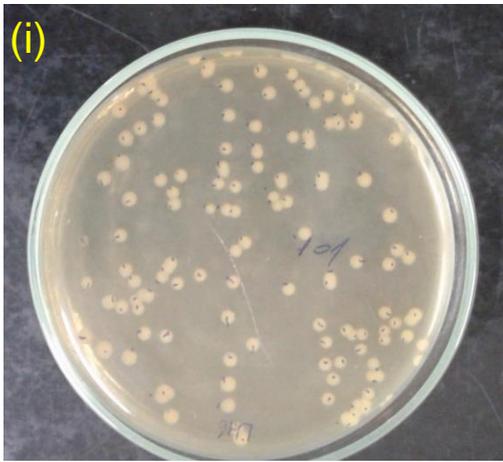
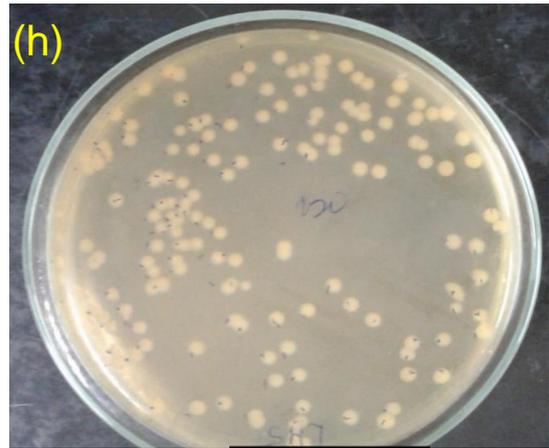
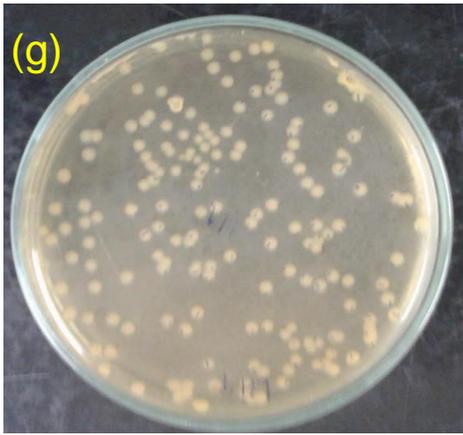
4.3 Teste *in vitro* da atividade antimicrobiana por contato direto

Na Figura 28 estão os resultados dos ensaios de cultura de bactérias pelo método contato direto utilizando a bactéria Gram negativa, *Escherichia coli*.

Pelas imagens das placas de Petri, Figura 28, observa-se a formação de colônias bacterianas em que foram verificadas maiores formações das colônias de bactérias no controle de solução fisiológica, atuando como parâmetro para as demais amostras. A partir desse teste, foram realizadas as contagens das unidades formadoras de colônias (UFC), sendo constatado que não houve inibição bacteriana para a amostra controle.

Figura 28: Imagens das placas de Petri mostrando as colônias de *Escherichia coli* formadas após o contato direto bacteriano, com (a) controle e os sólidos (b) bruto, (c) V0,5; (d) V1; (e) V1,5; (f) V2 e modificados organicamente (g) VS-H; (h) V0,5S-H; (i) V1S-H; (j) V1,5S-H e (K) V2S-H.





Na Tabela 11, observa-se a média das triplicatas dos valores da contagem das unidades formadoras de colônias, bem como a respectiva inibição bacteriana para as amostras contendo os sólidos antes e após a silanização.

Tabela 11- Percentuais de células viáveis no teste de contato direto para as amostras controle e dos sólidos antes e após a silanização.

Amostras	Média das unidades formadoras de colônias	<i>Escherechia coli</i> (% de inibição)
Controle	122	*
V bruta	100	18
V0,5	105	13
V1	116	4
V1,5	113	7
V2	96	21
VS-H	120	2
V0,5S-H	115	5
V1S-H	110	9
V1,5S-H	119	2
V2S-H	114	6

Observa-se que as amostras antes da silanização apresentaram inibição frente a *Escherechia coli*, com o sólido V2 sendo o que maior atividade antimicrobiana, cujo valor foi 21% frente a esse microrganismo. Esses valores baixos de inibição eram esperados, uma vez que a vermiculita sem qualquer modificação com algum tipo de agente antimicrobiano não possui atividade antimicrobiana (HOLESOVA *et al.*, 2010).

Holesova e colaboradores (2013) submeteram a vermiculita à reação de troca com Ag^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+} e em seguida, os sólidos resultantes foram organomodificados com diacetato de clorexidina e finalmente avaliados suas atividades antimicrobianas, tendo como resultado para os três sólidos após 24 h inibido o crescimento da bactéria *Escherechia coli*.

Plachá e colaboradores (2014) modificaram vermiculitas com brometo de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) e cloreto de hexadecilpirinida (HDP) e testaram a atividade desses sólidos frente as bactérias Gram positivas *Staphylococcus aureus*,

Streptococcus Agalactiae, *Yersinia pestis*, e Gram negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, tendo como resultado, ótima atividade de inibição contra as bactérias Gram positivas e nenhum efeito antibacteriano contra as Gram negativas.

Em um trabalho recente, Samlikova e colaboradores (2017) modificaram a vermiculita com diacetato de clorexidina e avaliou a atividade desse sólido contra *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, mostrando maior atividade de inibição após 30 min. de exposição frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Em relação a *Enterococcus faecalis* o sólido apresentou atividade com 24 h e mesmo após 5 dias de contato com *Pseudomonas aeruginosa* não houve inibição bacteriana.

Para as amostras contendo os sólidos silanizados, Tabela 11, os valores de inibição indicam atividade antibacteriana. No entanto, esses valores foram menores em relação aos materiais de partida. Esse fato pode ser atribuído à difícil homogeneização desses sólidos a suspensão microbiana, uma vez que esses sólidos são hidrofóbicos, Tabela 12, e o solvente utilizado foi água. Neste sentido há necessidade de repetição dos testes em outro solvente de baixa polaridade.

4.4 Medidas de baixo ângulo

A Tabela 12 traz os valores da constante de Washburn, C_w , os quais não diferem muito entre si, indicando que as partículas das amostras silanizadas têm tamanho e/ou distribuição de tamanho semelhantes. As amostras V0,5S-H, V1,5S-H e V2S-H se mostraram muito hidrofóbicas e não foram molhadas pela água. No caso dessas amostras, quando o sólido foi retirado, o porta-amostra estava completamente seco. Como o método se baseia na ascensão capilar, podemos afirmar que o ângulo de contato para essas três amostras é $\geq 90^\circ$, porque o aumento de massa foi baixíssimo, mas quanto seria exatamente não se pode dizer.

Os valores calculados foram $89,99^\circ$, mas pela baixíssima quantidade de água sorvida pelos materiais, estes valores podem ser maiores que 90° . A única amostra que molhou foi a V1S-H e apresentou Θ de $65,7 \pm 0,8^\circ$.

Uma observação interessante é que os valores do plateau de saturação com água foram diferentes para cada uma das amostras; na sequência: V1S-H > V0,5S-H \approx V2S-H > V1,5S-H (Anexo A). Esta sequência pode ser diretamente relacionada com o grau de hidrofiliicidade o qual depende da quantidade de grupos orgânicos na superfície. De fato, as superfícies V0,5S-H e V1S-H possuem valores de funcionalização muito próximos 0,96 e 1,10 mmol g⁻¹, enquanto que as outras duas matrizes funcionalizadas, os valores foram mais altos mas também próximos, 1,67 e 1,58 mmol g⁻¹ para V1,5S-H e V2S-H, respectivamente.

Tabela 12: Valores de ângulo de contato (Θ) para as amostras ativadas silanizadas.

Amostras	C_w (m⁵)	CosΘ água	Ângulo de contato (Θ) água (°)
V0,5S-H	1,31 \pm 0,07 10 ⁻¹⁵	(4,8 \pm 0,2) 10 ⁻⁶	89,99
V1S-H	1,16 \pm 0,05 10 ⁻¹⁵	0,4109 \pm 0,0112	65,7
V1,5S-H	1,34 \pm 0,06 10 ⁻¹⁵	(6,1 \pm 0,3) 10 ⁻⁷	89,99
V2S-H	1,04 \pm 0,04 10 ⁻¹⁵	(1,44 \pm 0,09) 10 ⁻⁶	89,99

Apesar do método de Washburn ser o mais indicado para medir ângulo de contato de pós, tentou-se medir o ângulo de contato pelo método da gota séssil (Anexo B). No entanto, o método da gota séssil sobre pastilhas de vermiculitas modificadas não se mostrou adequado.

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

A vermiculita foi submetida à ativação ácida a diferentes concentrações, originando materiais com características texturais superiores ao sólido de partida, cuja área superficial inicial foi de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e após a ativação ácida, os valores passaram para 143, 282, 435 e $477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os sólidos V0,5; V1; V1,5 e V2, respectivamente.

A quantidade de grupos orgânicos ancorados nos materiais ativados com ácido foi superior à vermiculita bruta, uma vez que a quantidade de carbono ancorado para o sólido VS-H foi de $0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ e com a maior quantidade para o sólido V1,5S-H de $1,63 \text{ mmol g}^{-1}$, indicando que a ativação ácida foi eficiente e melhorou a reatividade dos sólidos frente à silanização.

Os dados de difração de raios X mostraram que os sólidos obtidos da ativação ácida apresentaram menor cristalinidade em relação a vermiculita bruta, e que a organofuncionalização ocorreu na superfície e não na região interlamelar. As demais caracterizações comprovam a eficiência da reação de silanização e o ancoramento do agente sililante na superfície dos sólidos.

Os sólidos finais ativados se mostraram eficientes quanto à inibição de *Escherichia coli*, no entanto, para os sólidos silanizados, uma vez que esses sólidos são hidrofóbicos, necessitam de novos testes com a utilização de solvente com baixa polaridade para uma avaliação mais conclusiva.

Capítulo 6

Referências

6 REFERÊNCIAS

ABDULHAMEED, M. A.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; HARUN, Z.; RAHMAN, M. A.; PUTEH, M. H.; JAAFAR, J.; REZAEI, M.; HUBADILLAH, S. K. Carbon dioxide capture using a superhydrophobic ceramic hollow fibre membrane for gas-liquid contacting process. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 140, 2017, 1731–1738.

ALVES, A. P. M.; SILVA, A. L. P.; SILVA, O. G.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P. Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 87, 2007, 771–774.

ALVES, A. P. M.; FONSECA, M. G.; WANDERLEY, A. F. Inorganic-organic hybrids originating from organosilane anchored onto leached vermiculite. **Materials Research**, Vol. 16, 2013, 891-897.

ALVES, A. P. M.; ARAUJO, A. S.; BEZERRA, F. A.; SOUSA, K. S.; LIMA, S. J. G.; FONSECA, M.G. Kinetics of dehydration and textural characterizations of selectively leached vermiculites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 117, 2014,19–26.

APARNA, M. D.; YADAV, S. Biofilms: microbes and disease **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, Vol. 12, 2008, 526-530.

ARAUJO, L. V.; FREIRE, D. M. G.; NITSCHKE, M. Biossurfactantes: propriedades anticorrosivas, antibiofilmes e antimicrobianas. **Química Nova**, Vol. 36, 2013, 848-858.

ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, Vol. 22, 1999, 246-253.

BALEK, V.; PEREZ-RODRIGUEZ, J.L.; PEREZ-MAQUEDA, L.A.; SUBRT, J.; POYATO, J. Thermal behaviour of ground vermiculite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 88, 2007, 819–823.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 73, 1951, 373-380.

- BAYER, I. S.; STEELE, A.; MARTORANA, P. J.; LOTH, E.** Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions. **Applied Surface Science**, Vol. 257, 2010, 823-826.
- BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J.F.** Clays and Clay Mineral em: **Galimberti, M.** (Eds.), *Rubber-Clay Nanocomposites*; Willey, 2011, 3-37.
- BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G.; DÉKÁNY, I.,** Colloyd Clay Science em: **BERGAYA, F.; LAGALY, G.** (Eds.), *Handbook of Clay Science*, **Elsevier**, 2013, 141–245.
- BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.** Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane **Applied Clay Science**, Vol.87, 2014, 46–51.
- BEYER, J.; REICHENBACH, H. G.** An extended revision of the interlayer structures o one- and two-layer hydrates of Na-vermiculite. **Clay Minerals**, Vol.37, 2002, 157-168.
- BRANTLEY, S. L.; MELLOTTI, N. P.** Surface area and porosity of primary silicate minerals. **American Mineralogist**, Vol. 85, 2000, 1767–1783.
- BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G.,** Structure and Mineralogy of Clay Minerals in: **Bergaya, F., Lagaly, G.** (Eds.), *Handbook of Clay Science*, **Elsevier**, 2013, 21-81.
- BRUNAUER, P. H.; EMMETT, E. TELLER** Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 60, 1938, 309–319.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E.** On a theory of the Van der Walls adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 62, p. 1723- 1732, 1940.
- CARRADO, K. A.,** Introduction: Clay Struture, Surface Acidity, and Catalysis in: **Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K.** (Eds.) *Hanbook of Layered Materials*; Marcel Dekker, 2004, 1-37.
- COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.** Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão **Química Nova**, Vol. 30, 2007, 1282-1294.

CHANG, C. H.; HSU, M. H.; WENG, C. J.; HUNG, W. I.; CHUANG, T. L.; CHANG, K. C.; CHANG, K. C.; PENG, C. W.; YEN, Y. C.; YEH, J. M. 3D-bioprinting approach to fabricate superhydrophobic epoxy/organophilic clay as an advanced anticorrosive coating with the synergistic effect of superhydrophobicity and gas barrier properties. **Journal of Materials Chemistry A**, Vol. 1, 2013, 13869-13877.

CHEN, H. H.; THIRUMAVALAVAN, M.; LIN, F. Y.; LEE, J. F. A facile approach for achieving an effective dual sorption ability of Si/SH/S grafted sodium montmorillonite. **RSC Advances**, Vol 5, 2015, 57792-57803.

CHMIELARZ, L.; WOJCIECHOWSKA, M.; RUTKOWSKA, M.; ADAMSKI, A.; WEGRZYN, A.; KOWALCZYK, A.; DUDEK, B.; BORON, P.; MICHALIK, M.; MATUSIEWICZ, A. Acid-activated vermiculite as catalysts of the DeNO_x process. **Catalysis Today**, Vol. 191, 2012, 25-31.

CHOO, K.Y.; BAI, K. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. **Applied Clay Science**. 126, 153–159, 2016.

DARDER, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E., Chitosan-Clay Bio-Nanocomposites in: **Avérous, L. e Pollet, E.** (eds.), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Green Energy and Technology, Springer-Verlag London, 2012, 365-391.

DEMONTIS, P.; MASIA, M.; SUFFRITI, G.B. Water Nanoconfined in Clays: The Structure of Na Vermiculite Revisited by Ab Initio Simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Vol .117, 2013, 15583-15592

DEMONTIS, P.; MASIA, M.; SUFFRITI, G.B. Peculiar structure of water in slightly superhydrated vermiculite clay studies by Car-Parrinello molecular dynamics simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Vol. 118, 2014, 7923-7931.

DERLICH, J.; LI, B.; BOWEN, P.; HWANG, Y. J.; MILLS, O.; HOFFMAN, D. Vermiculite decorated with copper nanoparticles: Novel antibacterial hybrid material. **Applied Surface Science** Vol. 257, 2011, 9435–9443.

DIAZ, M.; CAMBIER, P.; BRENDLÉ, J.; PROST, R. Functionalized clay heterostructures for reducing cadmium and lead uptake by plants in contaminated soils. **Applied Clay Science**, Vol. 37, 2007, 12-22.

FERRAGE, E.; LASON, B.; MICHOT, L.J.; ROBERT, J.L. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, 2010, 4515–4526.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly(l-lactic acid)/vermiculite nanocomposites. **Applied Clay Science**, Vol. 80–81, 2013, 372–381.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(L-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. **European Polymer Journal**, Vol.49, 2013, 1257–1267.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Mercaptopropyl magnesium phyllosilicate—thermodynamic data on the interaction with divalent cations in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, Vol. 359, 2000, 1–9.

FONSECA, M.G.; OLIVEIRA, A.S.; AIROLDI, C. Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile. **Journal of Colloid Interface Science**, Vol.240, 2001, 533–538.

FONSECA, M.G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, Vol. 25, 2003, 699-707.

FOSTER, M.D. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. **Clays and Clay Minerals**, Vol.10,1963, 70-89.

FRANCO, M. A.; LISO, A. A.; SERRANO, V. G. An identification study of vermiculites and micas adsorption of metal ions in aqueous solution. **Fuel Processing Technology**, Vol.92, 2011, 200-205.

FRESCHAUF, L. R.; MCLANE, J.; SHARMA, H.; KHINE, M. Shrink-induced superhydrophobic and antibacterial surfaces in consumer plastics, **Plus One**, 2012, 1-7.

GARCÍA, E.R.; SUAREZ, M. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 58, 2010, 1–20.

GEEG, S.J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface and porosity, 2^a Ed., Academic press, Londres, 1982.

GUGGENHEIM, S.; ADAMS, J. M.; BAIN, D. C.; BERGAYA F.; BRIGATTI, M. F. V.; DRITS, A.; FORMOSO, M. L. L.; GALAN, E.; KOGURE, T.; STANJEK, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association internationale pour l'étude des argiles (aiepa) nomenclature committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 54, 2006, 761–772.

GUGGENHEIM, S.; GROOS, A. F. K. Baseline studies of the clay mineral society source clays: thermal analysis. **Clays and Clay Minerals**, Vol.49, 2001, 433–443.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, Vol.42, 2009, 410–414

HARRAZ, H. Z.; HAMDY, M. M. Interstratified vermiculite–mica in the gneiss–metapelite–serpentinite rock sat Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. **Journal of Africa Earth Science**, Vol. 58, 2010, 305–320.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay minerals surfaces **Applied Clay Science**, Vol. 71, 2013, 15–20.

HITZKY, E. R.; ROJO, J. M. Intracrystalline grafting on layer silicic acids. **Nature**, Vol. 287, 1980, 28–30.

HOLESOVA, S.; VALASKOVA, M.; PLEVOVA, E.; PAZDZIORA, E.; MATEJOVA, K. Preparation of novel organovermiculites with antibacterial activity using chlorhexidine diacetate. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol.342, 2010, 593–597.

HOLESOVA, S.; STEMBIREK, J.; BARTOSOVA, L.; PRAZANOVA, G.; VALASKOVA, M.; SAMLIKOVA, M.; PAZDZIORA, E. Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of the in vivo test of harmlessness of vermiculite. **Materials Science and Engineering C**, Vol.42, 2014, 466–473.

HUANG, J.; LIU, Y.; WANG, X. Silanized palygorskite for lipase immobilization **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Vol.57, 2009, 10–15.

HUNDÁKOVÁ, M.; VALÁŠKOVÁ, M.; TOMÁŠEK, V.; PAZDZIORA, E.; MATĚJOVÁ, K. Silver and/or copper vermiculites and their antibacterial effect. **Acta Geodynamica Geomaterialia**, Vol. 10, 2013, p. 97–104.

IANCHIS, R.; DONESCU, D.; COROBEA, M. C.; NISTOR, C. L.; PETCU, C.; SOMOGHI, R.; FIERASCU, R. D. Synthesis of superhydrophobic montmorillonite by edge covalent bonding with monofunctional alkoxy silane. **Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol. 5, 2011, 1352 – 1355.

JANG, K. H.; KIM, E. S.; JEON, Y. H.; YOON, J. S. Clay modification with silane compounds and characterization of the silicone rubber/clay composites. **Journal of Polymer Engineering**, Vol 32, 2012, 493-502.

JONES, C. M.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **Journal Nanopart Research**, Vol.12, 2010,1531–1551.

JUSTO, A.; MAQUEDA, C.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L.; MORILLO, E. Expansibility of some vermiculites. **Applied Clay Science**, Vol. 4,1989, 509–519.

KANG, H. G.; LEE, K. M.; CHOI, S.; NAM, B.; CHOI, S.; LEE, S.; PARK, J.; LEE, G.; LEE, H.; LEE, Y. Feasibility tests of –SO₃H/–SO₃-functionalized magnesium phyllosilicate [–SO₃H/–SO₃ MP] for environmental and bioenergy applications. **RSC Advances**, Vol. 5, 2015, 63271–63277.

KAUP, G.; FELBECK, T.; STANIFORD, M.; KYNAST, U. Towards the rare earth functionalization of nano-clays with luminescent reporters for biophotonics. **Journal of Luminescence**, Vol.169, 2016, 581–586.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J., Acid Activation of Clay Minerals in: **F. BERGAYA, G. LAGALY** (Eds.), Handbook of Clay Science, **Elsevier**, 2013, 263–287.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, Vol.131, 2016, 84–99.

KUPKOVÁ, J.; HONEK, D.; VALLOVA, S.; VALASKOVA, M. Characterization of two low-charge vermiculites after hydrochloric acid treatment. **Acta Geodynamica Geomaterialia**, Vol. 12, 2015, 299–306.

KURCZEWSKA, J.; GRZESIAK, P.; LUKASZYK, J.; GABALA, E.; SCHROEDER, G. High decrease in soil metal bioavailability by metal immobilization with halloysite clay. **Environmental Chemistry Letters**, Vol 13, 2015, 319-325.

LAGALY, G., Colloid Clay Science In: **BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G.** (Eds.), Handbook of Clay Science, **Elsevier**, 2013, 243–345.

LI, B.; ZHANG, J.; WU, L.; WANG, A. Durable Superhydrophobic Surfaces Prepared by Spray Coating of Polymerized Organosilane/Attapulgite Nanocomposites. **Chempluschem**, Vol. 78, 2013, 1503-1509.

LI, L.; LI, B.; DONG, J.; ZHANG, J. Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials. **Journal of Material Chemistry A**, Vol. 4, 2016,13677- 13725.

LI, T.; ZHANG, Y.; SONG, Z.; WU, H.; LI, S. Preparation and characterization of antibacterial silver loaded montmorillonite under microwave irradiation. **Science and Engineering of Composite Materials**, Vol. 20, 2013,15–22.

LIANG, W.; LIU, Y.; SUN, H.; ZHU, Z.; ZHAO, X.; LI, A.; DENG, W. Robust and all-inorganic absorbent based on natural clay nanocrystals with tunable surface wettability for separation and selective absorption. **RSC Advances**, Vol. 4, 2014, 12590- 12595.

LIANG, X.; XU, Y.; SUN, G.; WANG, L.; SUN, Y.; SUN, Y.; QUIN, X. Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 174, 2011, 436–444.

LIN-VIEN D.; COLTHUP N.B.; FATELEY W.G.; GRASSELLI J.G., The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, San Diego, California, 1991.

MA, H.; XU, H.; QU, J.; BIAN, W.; ZHONG, Y.; REDDY, N.; YANG, Y.; MAO, Z. Self-assembly of covalently bonded nano-silicates with controllable modulus and thermal stability. **Composites Science and Technology**, Vol.87, 2013, 118–125.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, Vol. 31, 2003, 1-10.

MAGANA, S. M.; QUINTANA, P.; AGUILAR, D. H.; TOLEDO, J. A.; CHAVEZ, C. A.; CORTES, M. A.; LÉON, L.; PELEGRIN, Y. F.; LOPEZ, T.; SANCHEZ, R. M. T.

Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol.281, 2008, 192–199.

MAQUEDA, C.; ROMERO, A. S.; MORILLO, E.; RODRIGUEZ, J. L. P. Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol. 68, 2007, 1220–1224.

MAQUEDA, C.; RODRIGUEZ, J. L. P.; SUBRT, J.; MURAFI, N. Study of ground and unground leached vermiculite. **Applied Clay Science**, Vol. 44, 2009, 178–184.

MAQUEDA, L.A.P; MAQUEDA C.; RODRIGUEZ, J.L.P.; SUBRT, J.; CERNY, Z.; BALEK, V. Thermal behaviour of ground and unground acid leached vermiculite **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol.107, 2012, 431–438.

MARCOS, C.; ARGUELLES, A.; RUIZ, A. C.; SOTO, P. J. S.; BLANCO, J. A. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases. **Mineralogical Magazine**, Vol. 67, 2003, 1253–1268.

MARCOS, C.; ARANGO, Y.C.; RODRIGUEZ X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science** Vol.42, 2009, 368–378.

MARCOS, C.; RODRIGUEZ, I. Expansibility of vermiculites irradiated with microwaves. **Applied Clay Science**, Vol.51, 2011, 33–37.

MASSARO, M.; RIELA, S.; CAVALLARO, G.; GRUTTADAURIA, M., MILIOTO, S.; NOTO, R.; LAZZARA, G. Eco-friendly functionalization of natural halloysite clay nanotube with ionic liquids by microwave irradiation for Suzuki coupling reaction. **Journal of Organometallic Chemistry**, Vol. 749,2014, 410-415.

MCGOLDRICK, S. L. T.; GREATHOUSE, J. A.; CÓLON, C. F. J.; CYGAN, R. T., Swelling properties of montmorillonite and beidellite clay minerals from molecular simulation: comparison of temperature, interlayer cation, and charge location effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, Vol.119, 2015, 20880–20891.

MONROE, D. Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms. **Plos Biol**, Vol.5, 2007, 2458-2461.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2. ed. Oxford - New York: Oxford University Press, 1997.

MOREIRA, M. A.; CIUFFI, K. J.; RIVES, V.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; GIL, A.; KORILI, S. A.; FARIA, E. H. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. **Applied Clay Science**, Vol. 135, 2016, 394-404.

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W.W.; ATANASOVA, M.; WESTHUIZEN, I.; TIEDT, L.R. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite **Applied Clay Science**, Vol. 50, 2010, 51–57.

MUIAMBO, H. F.; FOCKE, W.W.; ATANASOVA, M. BENHAMIDA, A. Characterization of urea-modified Palabora vermiculite. **Applied Clay Science**, Vol.105–106, 2015, 14–20.

NASCIMENTO, F. H.; COSTA, D. M. S.; MASINI, J.C. Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg(II) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, vol. 124–125, 2016, 227–235.

OKABAYASHI, H.; IZAWA, K.; YAMAMOTO, T.; MADUSA, H.; NISHIO, E.; O'CONNOR, C.J. Surface structure of silica gel reacted with 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane: formation of the S–S bridge structure and its characterization by Raman scattering and diffuse reflectance Fourier transform spectroscopic studies. **Colloid and Polymer Science**, Vol. 280, 2002, 135-145.

OLIVEIRA, M. M. M.; BRUGNETRA, D. F.; PICCOLI, R. H. Biofilmes microbianos na indústria de alimentos: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, Vol. 69, 2010, 277-284.

ORTEGA, E. P.; DARDER, M.; ARANDA, P.; GOUVEIA, R. F.; RAMOS, R.L.; HITZKY, E. R. Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake. **Applied Clay Science**, Vol. 130, 2016, 40-49.

PEIXOTO, A. F.; FERNANDES, A. C.; PEREIRA, C.; PIRES, J.; FREIRE, C. Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay anotubes **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 219, 2016,145–154.

PENTRAK, M.; MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Effect of chemical composition and swelling on acid dissolution of 2:1 clay minerals. **Philosophical Magazine**, Vol. 90, 2010, 2387–2397.

PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MENSITIERI G.; LAVORGNA, M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 351, 2010, 108–115.

PLACHA, D.; ROSENBERGOVA, K.; SLABOTINSKY, J.; KUTLAKOVA, K. M.; STUDENTOVA, S.; MARTYNKOVA, G. S. Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection. **Journal of Hazardous Materials**, Vol.271, 2014, 65–72.

PRIVETT, B. J.; YOUN, J.; HONG, S. A.; LEE, J.; HAN, J.; SHIN, J. H.; SCHOENFISH, M. H. Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, Vol. 27, 2011, 9597–9601.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, Vol. 27, 2009, 76–83.

RITZ, M.; ZDRÁLKOVÁ, J.; VALÁSKOVÁ, M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, Vol. 70, 2014, 63-69.

RODRIGUES, L. A. S.; FIGUEIRAS, A.; VIEGA, F.; FREITAS, R. M.; NUNES, L. C. C.; FILHO, E. C. S.; LEITE, C. M. S. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Vol. 103, 2013, 642–651.

ROMANZINI, D.; PIROLI, V.; FRACHE, A.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites, **Applied Clay Science**, Vol. 114, 2015, 550–557.

SAMLÍKOVA, M.; HOLESOVA, S.; HUNDAKOVA, M.; PAZDZIORA, E.; JANKOVIC, L.; VALASKOVA, M. Preparation of antibacterial chlorhexidine/vermiculite and release study. **International Journal of Mineral Processing**, Vol.159, 2017, 1–6.

SANTOS, S.S.G.; SANTOS, H.R.M.; SOUZA, A.G.; ALVES, A.P.M.; SILVA, E.C.; FONSECA, M.G. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, Vol. 104, 2015, 286–294.

SANTOS, S.S.G.; PEREIRA, M.B.B.; ALMEIDA, R. K.S.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 306, 2016, 406-418.

SARI, A.; TUZEN, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 170, 2013,155–163.

SCHOONHEYDT, R.A.; JOHNSTON, C.T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals em: **BERGAYA, F.; LAGALY, G.** (Eds.), **Handbook of Clay Science**, Elsevier, 2013, 339–372.

SHAH, K. J.; MISHRA, M. K.; SHUKLA, A. D.; IMAE, T.; SHAH, D. O. Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 407, 2013, 493–499.

SILVA, M.M.F.; SANTOS, S.S.; FONSECA M.G.; SOUSA, K.S.; ESPÍNOLA, J.G.P.; SILVA E. C. F. Synthesis and characterization of a silylated Brazilian clay mineral surface. **Chemical Papers**, Vol. 68, 2014, 950–958.

SLADE, P.G.; STONE, P.A.; RADOSLOVICH, W. Interlayer structures of the two-layer hydrates of Na- and Ca-Vermiculites. **Clays and clay minerals**, Vol. 33, 1985, 51-61.

SKIPPER, N. T.; SPOSITO, G.; CHANG, F. R. C. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 2. Monolayer hydrates. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 43, 1995, 294-303.

STEELE, A.; BAYER, I.; LOTH, E. Adhesion Strength and Superhydrophobicity of Polyurethane/Organoclay Nanocomposite Coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 125, 2012, 445-452.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L. F.; FISCHER, H.R.; Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, Vol. 44, 2009, 105-115.

- SWENSON, J., BERGMAN, R., HOWELLS, W. S.** Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay. **Journal of Chemical Physics**, vol. 113, 2000, 2873- 2879.
- TANG, P.; ZHANG, W.; WANG, Y.; ZHANG, B.; WANG, H.; LIN, C.; ZHANG, L.** Effect of Superhydrophobic Surface of Titanium on Staphylococcus aureus Adhesion. **Journal Nanomaterials**, 2011 , Article ID 178921.
- TANG, Q.; WANG, F.; LIU, X.; TANG, M.; ZENG, Z.; LIANG, J.; GUAN, X.; WANG, J.; MU, X.** Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites. **Applied Clay Science**, Vol. 132–133, 2016, 175–181.
- TEMUJIN, J., OKADA, K., MAKENZIE, K.J.** Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. **Applied Clay Science**, Vol. 30, 2003, 11–20.
- TIAN, L.; YUANYUAN, Z.; YINGYING, M.; RAN, H.** Fabrication of functional silver loaded montmorillonite/polycarbonate with superhydrophobicity. **Applied Clay Science**, Vol. 118, 2015, 337-343.
- THENG, B.K.G.** The Clay Mineral in: **Theng, B.K.G.** (Eds.), Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes; **Elsevier**, 2012, 3-45.
- TOURNASSAT, C., BOURG, I.C., STEEFEL, C.I., BERGAYA, F.** Surface Properties of Clay Minerals in: **Tournassat, C., Bourg, I.C., Steefel, C.I., Bergaya, F.** (Eds.) ,Natural and Engineered Clay Barriers; **Elsevier**, 2015, 5-31.
- TRAN, L., WU, P., ZHU, Y., LIU, S., ZHU, N.** Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite. **Applied Surface Science**, Vol. 356 ,2015, 91–101.
- TRAN, L., WU, P., ZHU, Y., LIU, S., ZHU, N.** Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/ Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 445, 2015, 348–356.
- TRENTIN, D. S.; GIORDANI, R. Q.; MACEDO, A. J.** Biofilmes bacterianos patogênicos: aspectos gerais, importância clínica e estratégias de combate. **Liberato**, Vol. 14, 2013, 113-238.

VALASKOVA, M.; HUNDAKOVA, M.; KUTLAKOVA, K.M.; SEIDLEROVA, J.; CAPKOVA P.; PAZDZIORA E.; MATEJOVA, K.; HERMANEK M.; KLEMM, V.; RAFAJA, D. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 74 ,2010, 6287–6300.

VASHIST, S.K.; LAM, E.; HRAPOVIC, S.; MALE, K.B.; LUONG, J.H.T. Immobilization of Antibodies and Enzymes on 3-Aminopropyltriethoxysilane-Functionalized Bioanalytical Platforms for Biosensors and Diagnostics. **Chemical Reviews**. Vol. 114, 2014, 11083-11130.

VELDE, B. Introduction to Clay Minerals, Chapman & Hall, Londres, 1992.

VIERIA, E. F. S.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, Interaction of cations with SH-modified silica gel: thermochemical study through calorimetric titration and direct extent of reaction determination. **Journal of Materials Chemistry**, Vol. 7, 1997, 2249–2252.

WANDERLEY, A. F. Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, aminas alifáticas e aromáticas para fins adsortivos. 2009, 140 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

WAKOU, B.F. N.; KALINICHEV, A.G.. Structural arrangements of isomorphic substitutions in Smectites: molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs-Montmorillonite revisited with new clay models. **The Journal Physical Chemistry C**, Vol. 118, 2014, 12758-12773.

WANG, L.; WANG, X.; YIN, J.; WANG, C. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets. **Applied Clay Science**, Vol. 132-133, 2016, 17-23.

WE, Q.; GUO, Z.; Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces. **Chemical Letters**, Vol.45, 2016,1134 –1149.

WU, W.; CHENG, L.C.; SHEN, L.S.; ZHANG, K.; MENG, H.; GUO, K.; CHEN, J.F. Effects of silica sources on the properties of magnetic hollow silica. **Colloids and Surfaces A**, Vol.334, 2009, 131–136.

WU, N.; WU, L.; LIAO, L.; LV, G Organic intercalation of structure modified vermiculite **Journal of Colloids and Interface Science**, Vol.457, 2015, 264–271.

WU, H.; WATANABE, W.; MA, W.; FUJIMOTO, A.; HIGUCHI, T.; UESUGI, K.; TAKEUCHI, A.; SUZUKI, Y.; JINNAI, H.; TAKAHARA, A. Robust Liquid Marbles Stabilized with Surface-Modified Halloysite Nanotubes. **Langmuir**, Vol. 29, 2013, 14971-14975.

XU, G., QIAO, X., QIU, X., CHEN, J., Preparation and characterization of Nano-silver loaded montmorillonite with strong antibacterial activity and slow release property. **Journal of Material Science Technology**, Vol.27, 2011, 685–690.

XU, L. C.; SIEDLECKI, C. A. Staphylococcus epidermidis adhesion on hydrophobic and hydrophilic textured biomaterial surfaces. **Biomedical Material**, Vol. 9, 2014, 1-16

YANG, W.; ZHENG, Y.; ZAOU, A. Swelling and diffusion behavior of Na-vermiculite at different hydrated states. **Solid State Ionic**, Vol. 282, 2015, 13-17.

YANG, J. H.; LEE, J. H.; RYU, H. J.; ELZATAHRY, A. A.; ALOTHMAN, Z. A.; CHOY, J. H. Drug–clay nanohybrids as sustained delivery systems. **Applied Clay Science**, Vol.130, 2016, 20-32.

YOU, Q.; YIN, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y. Biodiesel production from jatropha oil catalyzed by immobilized Burkholderia cepacia lipase on modified attapulgite. **Bioresource Technology**, Vol.148, 2013, 202–207.

YU, X. B.; WEI, C. H.; KE, L.; WU, H. Z.; CHAI, X. S.; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol.369, 2012, 344–351.

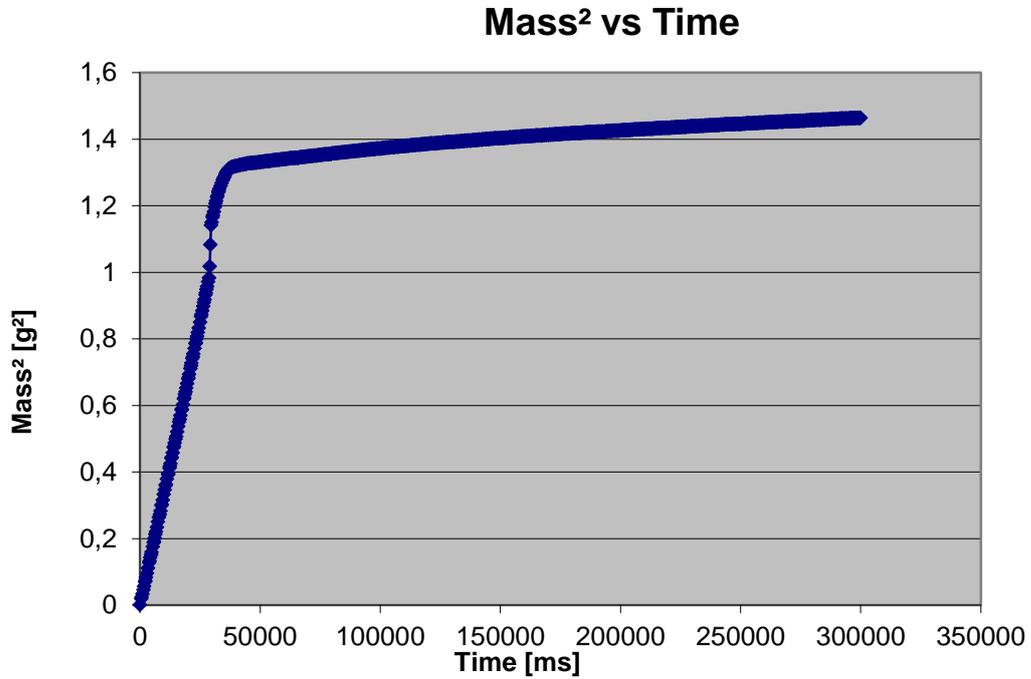
ZHANG, X.; WANG, L.; LEVANEN, E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion **RSC Advances**, Vol.3, 2013,12003–12020.

ZHENG, Y. L.; ZHU, F. J. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 54, 2003, 527- 530.

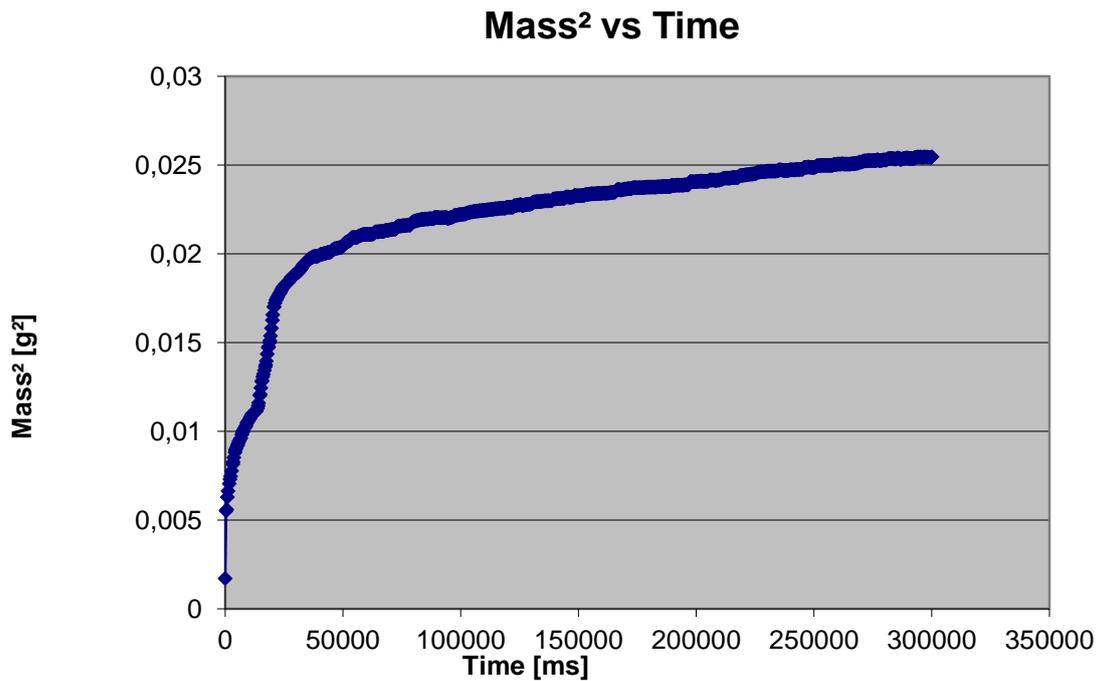
ZHU, H.; GUO, W.; LIU, W. Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces. **Chemical Communications**, Vol. 50, 2014, 3900-3913.

ANEXO A

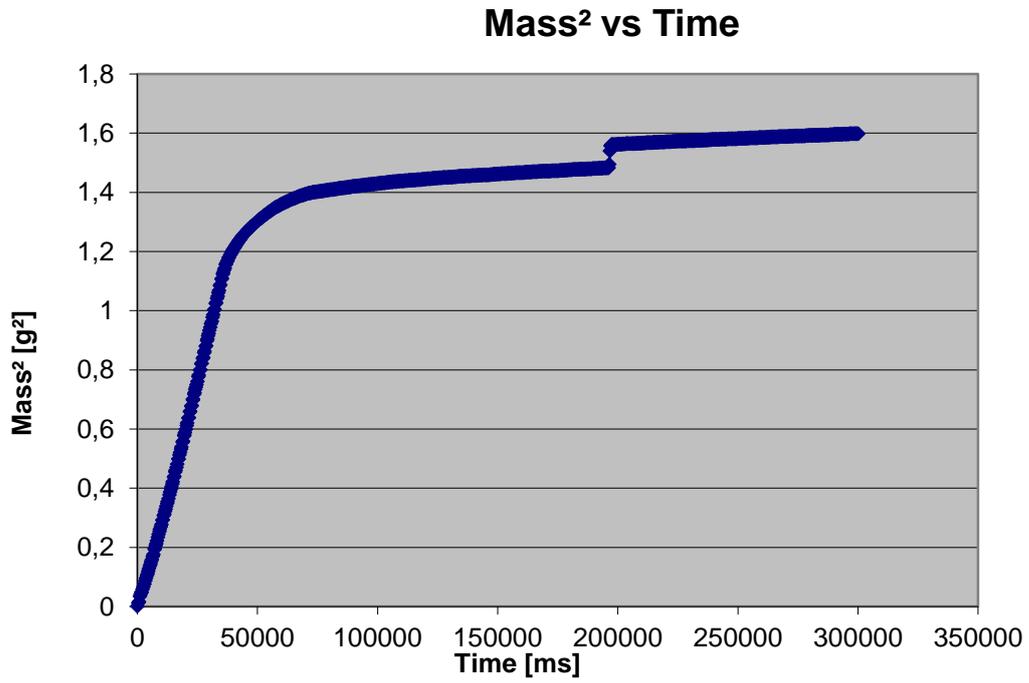
Resultados das medidas de ângulo de contato – Método de Washburn
V0,5S-H em n-hexano



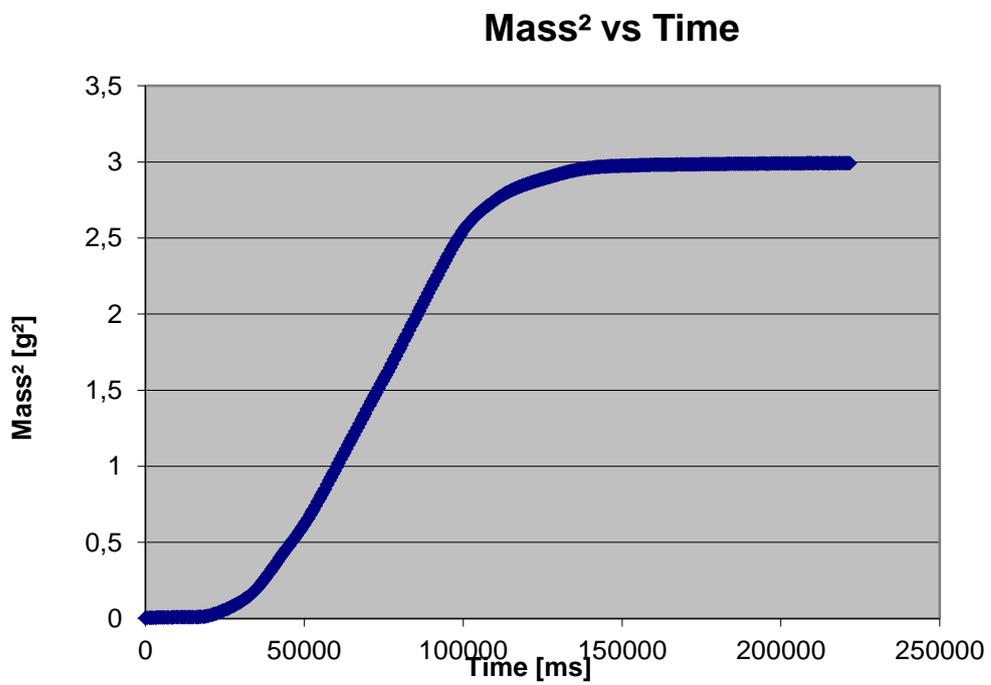
V0,5S-H em água



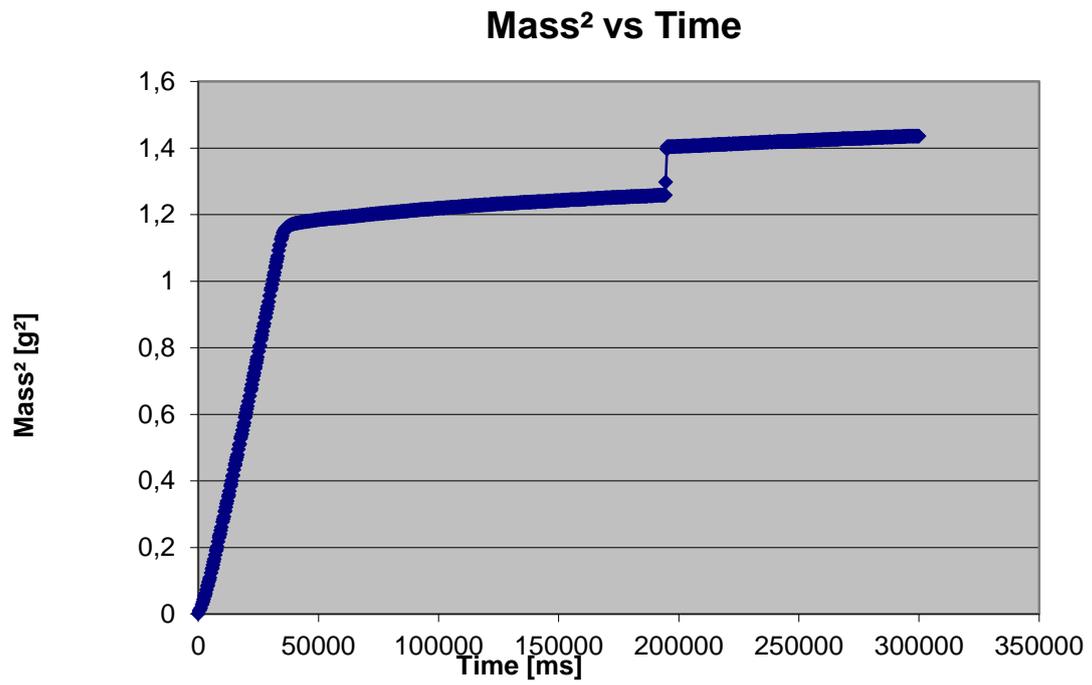
V1,0S-H em n-hexano



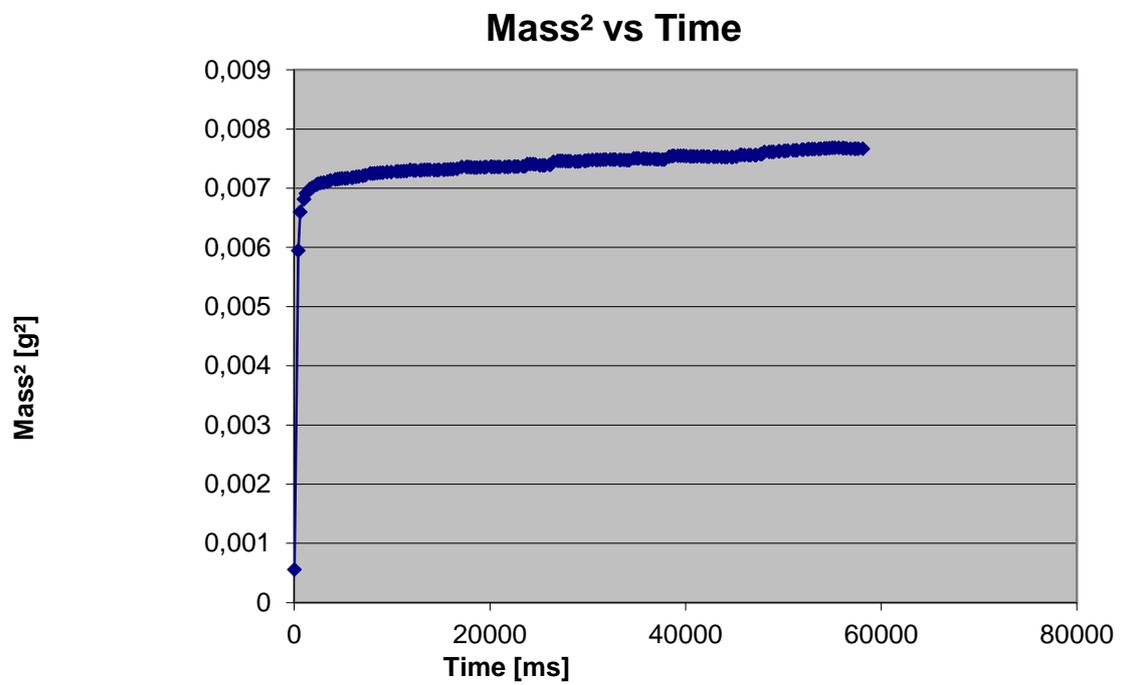
V01,0S-H em água



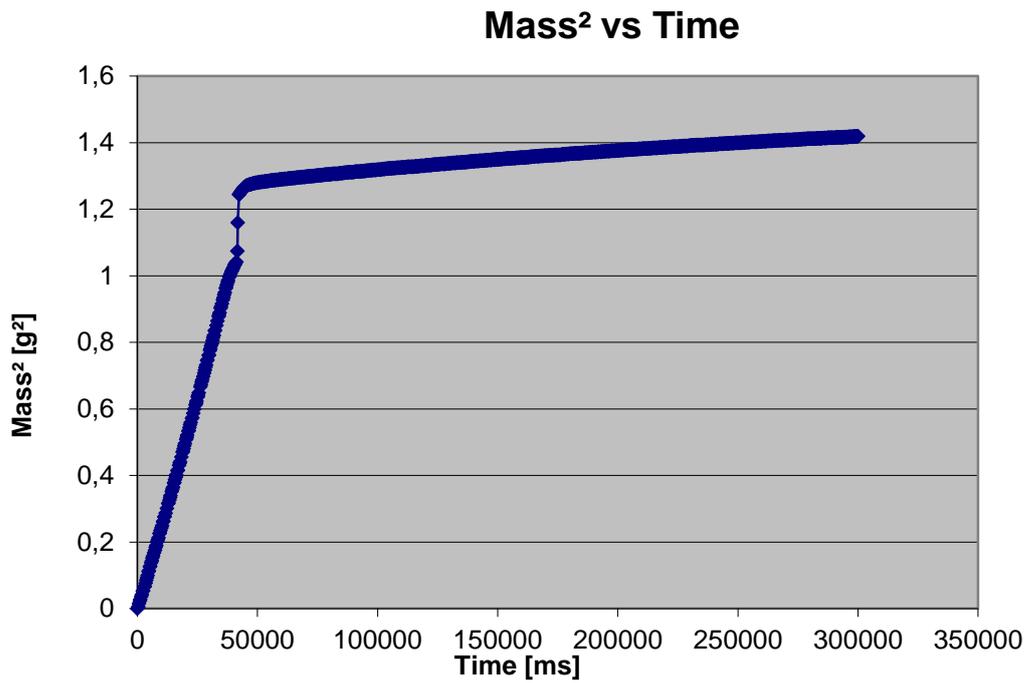
V1,5S-H em n-hexano



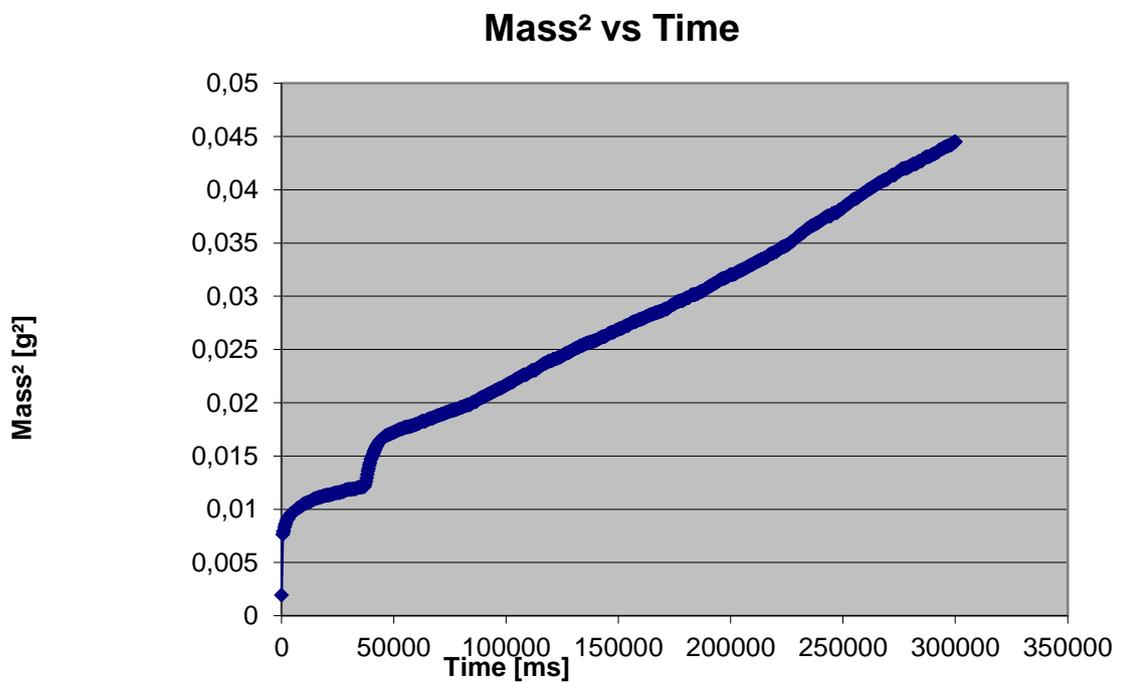
V1,5S-H em água



V2,0S-H em n-hexano



V2,0S-H em água



Anexo B

Resultados das medidas de ângulo de contato - método da gota séssil

Apesar do método de Washburn ser o mais indicado para medir ângulo de contato de pós, tentou-se medir o ângulo de contato pelo método da gota séssil. Para isso, primeiramente todas as amostras em estufa foram seca a 60 °C, depois prensadas (6 Ton de pressão por 3 min) para obter as pastilhas de cada uma das amostras.

A gota (10 µL) de água, quando depositada sobre a pastilha, desaparecia em alguns poucos segundos. A única amostra sobre a qual a água penetrou um pouco e estabilizou foi a V1,5S-H em; neste caso o ângulo de contato médio foi de $(57 \pm 3)^\circ$ (Figura 1). Porém, como parte do líquido já tinha escoado para dentro da pastilha, o valor não pode ser considerado. Conclusão: o método da gota séssil sobre pastilhas de argila não funcionou.

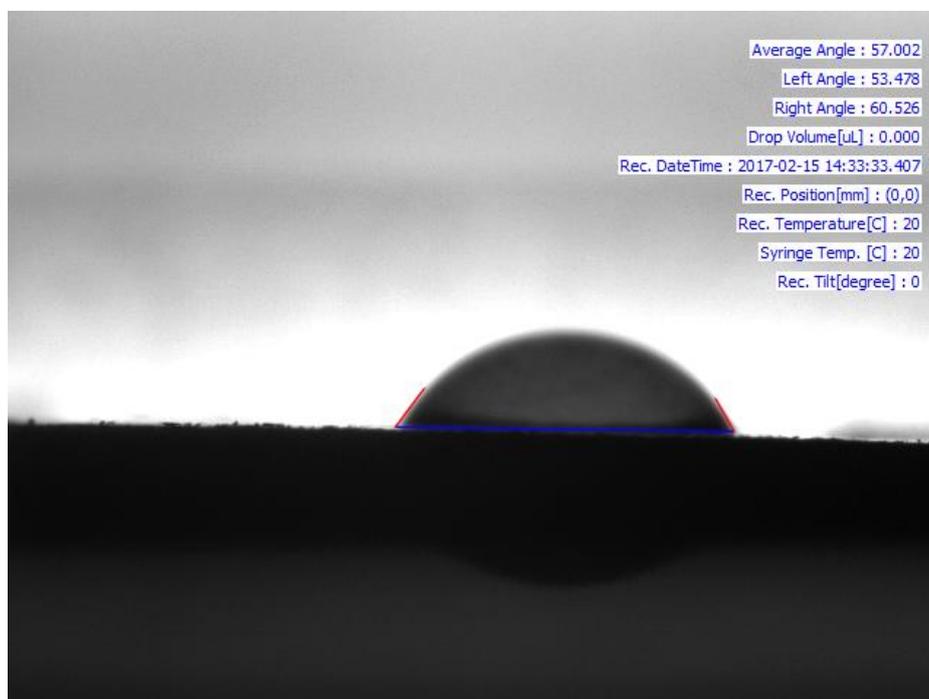


Figura 1 – Medida do ângulo de contato pelo método da gota séssil para amostra V1,5S-H.