

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos Prata/Argila Organofílica

Natália Fernanda Nunes Pessanha

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
PRATA/ARGILA ORGANOFÍLICA**

NATÁLIA FERNANDA NUNES PESSANHA

Sob a Orientação do Professor
Dr.-Ing. Gerson Luiz Vieira Coelho

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Mestre em
Ciências** em Engenharia Química, Área
de Concentração em Tecnologia
Química.

Seropédica, RJ
Janeiro de 2013

620.5
P475o
T

Pessanha, Natália Fernanda Nunes, 1985-
Obtenção e caracterização de
nanocompósitos prata/argila organofílica /
Natália Fernanda Nunes Pessanha. - 2013.
78 f.: il.

Orientador: Gerson Luiz Vieira Coelho.
Tese (doutorado) - Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química, 2013.
Bibliografia: f. 53-59.

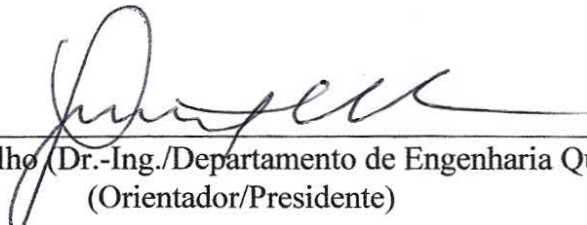
1. Materiais nanoestruturados - Teses.
2. Prata - Síntese - Teses. 3. Prata -
Absorção e adsorção - Teses. 4. Argila -
Absorção e adsorção - Teses. 5. Engenharia
química - Teses. I. Coelho, Gerson Luiz
Vieira, 1952-. II. Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATÁLIA FERNANDA NUNES PESSANHA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**,
no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia
Química,

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 31 / 01 / 13.


Gerson Luiz Vieira Coelho (Dr.-Ing./Departamento de Engenharia Química/UFRRJ)
(Orientador/Presidente)


Márcio Nele de Souza (D.Sc./ Escola de Química/ UFRJ)


Evelton Alves Casartelli (D.Sc./ Departamento de Química/UFRRJ)

DEDICATÓRIA

“Honra a teu pai e a tua mãe (que é o primeiro mandamento com promessa), para que te vá bem, e sejas de longa vida sobre a terra” - Efésios 6:2-3

Aos meus pais, **Marilene** e **José Américo**, como agradecimento por toda educação, amor e incentivo dado a mim desde meu primeiro dia de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me abençoou e que colocou pessoas sensacionais na minha vida durante esta trajetória, dando-me coragem e força para vencer obstáculos impostos.

Aos meus pais, José Américo e Marilene, que são meus pilares de sustentação. Ensinarão-me o significado da palavra “determinação” para sempre alcançar os meus objetivos. Agradeço a eles também pelo amor, incentivo e pela lição de vida dada diariamente.

Ao meu namorado Rafael Honório pelo companheirismo, carinho, amizade e apoio durante esta jornada.

Especial agradecimento ao meu orientador Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho, pelo incentivo, confiança a mim depositada e principalmente pela amizade fraterna. Pois estes fatores foram determinantes na minha formação acadêmica e crescimento pessoal.

Aos meus amigos e irmãos de coração, Felipe Eler e Filipe Arantes, que sempre estiveram ao meu lado apoiando-me.

Aos amigos Kátia Kawase, Ana Luiza dos Santos, Carlos Raymundo, Wagner Leandro, Andrew Milli, pelos conselhos e pela amizade. Principalmente pela ajuda, emocional e profissional, a mim dadas quando necessário.

Aos companheiros do Laboratório de Processos de Separação (LPS), pelo apoio e carinho.

À Empresa Bentonit União Nordeste Ind. e Com., Ltda., pelo fornecimento da argila, pois sem esta não seria possível executar o presente trabalho.

Ao laboratório de Catálise Heterogênea DEQ/IT/UFRRJ coordenada pelo Professor Dr. Lindoval Domiciano por me conceder análises primordiais para o meu trabalho.

Ao laboratório do Núcleo de Catálise do COPPE/UFRRJ pelas análises feitas que foram de grande importância para a execução deste trabalho. Agradeço ao técnico Adão de Souza, e aos pesquisadores Rodrigo Bonfim e Carlos André pela atenção e ajuda por eles fornecida.

Ao Prof. Dr. Evelton Casartelli, pelas análises concedidas de absorção atômica. Agradeço também pela atenção, paciência e amizade.

À Prof^a Dra. Rosa Helena Luchese, que disponibilizou gentilmente o Laboratório de Microbiologia DTA/IT/UFRRJ para os ensaios de atividade antimicrobiana.

Ao Geraldo Baeta, da Embrapa Agrobiologia, pela disponibilidade e pelo apoio.

À CAPES pela bolsa de mestrado e à FAPERJ pelo financiamento da pesquisa.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma nesta trajetória, o meu sincero agradecimento.

BIOGRAFIA

Nascida em 5 de abril de 1985, filha de José Américo Gonçalves Pessanha e Marilene Ferreira Nunes Pessanha, estudou durante 13 anos desde o jardim até o segundo ano do 2º grau no Colégio Instituto Iguacuano de Ensino, onde aprendeu o conceito de ética profissional e foi homenageada em alguns anos pelo seu excelente desempenho estudantil. Foi neste colégio que ganhou amor pela química e conheceu o Professor Mário Átila que a direcionou para a Engenharia Química, sendo também incentivada pelo seu pai para esta área. Concluiu o ensino médio no colégio/curso EME com preparo para o vestibular.

No primeiro semestre de 2005 ingressou na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro onde obteve o grau de bacharel em Engenharia Química. Em 2008 iniciou suas pesquisas no Laboratório de Processos de Separação (LPS) na área de materiais com ênfase na extração com fluidos supercríticos para a produção de Aerogel, cujo trabalho resultou na monografia e na publicação de um artigo na revista *JP Journal Solids and Structures* (volume 6, p. 11-26, 2012). Ingressou no segundo semestre de 2010 no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde conduziu uma pesquisa voltada para a adsorção e obtenção de nanocompósitos. Participou de eventos e inclusive fez parte da comissão organização da 10ª Semana Acadêmica de Engenharia Química e VI Fórum da Pós-Graduação da UFRuralRJ.

RESUMO

PESSANHA, Natália Fernanda Nunes. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos prata/argila organofílica.** 2013. 66 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

Neste trabalho foi estudada a aplicação de uma argila organofílica como suporte na síntese de nanopartículas de prata focando na ampliação da atividade antimicrobiana do nanocompósito Ag-montmorilonita (Ag-MMT). O desenvolvimento experimental compreende as seguintes etapas: purificação para a remoção da matéria orgânica, com peróxido de hidrogênio, e modificação, com brometo de cetiltrimetilamônio, visando o aumento do espaçamento basal da argila. Para a obtenção dos nanocompósitos Ag-MMT purificada e organofílica foi utilizado o nitrato de prata (AgNO_3) e o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente precursor de prata e agente redutor dos íons de prata adsorvidos pelas argilas, respectivamente. As propriedades dos nanocompósitos foram estudadas em função da concentração da solução de AgNO_3 (0,005 M, 0,01M, 0,02 M, 0,05 M e 0,1 M) e em função da concentração do NaBH_4 (0,001 M, 0,005 M e 0,01M). Outra rota de síntese do nanocompósito foi utilizada para comparar a capacidade de adsorção de nanopartícula de prata a partir de um colóide previamente preparado. Os dados de adsorção foram ajustados nas isotermas de Langmuir e Freundlich, porém o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir constatando que ocorreu com prevalência a formação de monocamada de íons de prata adsorvidos na superfície da MMT purificada e organofílica. Por difração de raios-X foi observado que a estrutura da MMT purificada foi gradualmente esfoliada com o aumento da concentração de AgNO_3 , enquanto que a estrutura da argila organofílica permaneceu intacta. As amostras de Ag^+ -MMT foram reduzidas com NaBH_4 para produzir Ag^0 e constatou-se com o espectrofotômetro de absorção no UV-VIS que diâmetro das partículas é dependente da concentração de NaBH_4 . O nanocompósito Ag-MMT organofílica apresentou maior atividade antimicrobiana na bactéria *Escherichia coli* devido à maior concentração de nanopartículas de prata presente na sua estrutura. O processo de adsorção B comprovou que o aumento do espaçamento basal com o íon alquilamônio contribuiu para maior adsorção de Ag^0 .

ABSTRACT

PESSANHA, Natália Fernanda Nunes. **Preparation and characterization of silver/organoclay nanocomposite**. 2013. 66 p. (Dissertation, Master Science in Chemical Engineering). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropedica, RJ, 2013.

The aim of this work was to investigate the application of organoclay as support in the synthesis of silver nanoparticles focusing the increase of the antimicrobial activity of Ag-montmorillonite nanocomposite (Ag-MMT). The experimental work development consists of the following steps: removal of organic matter with hydrogen peroxide and modification of the basal spacing of the clay with cetyltrimethylammonium bromide. To obtain the purified and the organoclay Ag-MMT nanocomposite, silver nitrate (AgNO_3) and sodium borohydride (NaBH_4) were used as the precursor of silver and reducing agent for Ag^+ adsorbed on clays, respectively. The properties of nanocomposites were studied in function of the concentration of the solution of AgNO_3 (0.005 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M and 0.1 M) and in function of the concentration of NaBH_4 (0.001 M, 0.005 M and 0.01 M). Another synthesis route to prepare nanocomposite was used to compare the ability of adsorbing silver nanoparticle from a previously prepared colloid. Adsorption data were fitted in Langmuir and Freundlich isotherms, but the best correlation coefficient (R^2) was obtained by the Langmuir model. It indicates that Ag^+ adsorbed on the purified MMT and organoclay surface formed predominantly a monolayer. The X-ray Diffraction shows that the purified MMT structure was gradually exfoliated with the increase of AgNO_3 concentration, while the organoclay structure remained intact. Samples of Ag^+ -MMT were reduced with NaBH_4 to produce Ag^0 and were observed with UV-vis spectra that particle diameter is dependent on the concentration of NaBH_4 . The Ag-MMT organoclay nanocomposite showed higher antimicrobial activity in the bacterium *Escherichia coli* due to higher concentration of silver nanoparticles present in the structure. The adsorption process B showed that increasing the basal spacing with alkylammonium ion contributed to increased adsorption of Ag^0 .

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de ação antimicrobiana exercidas por nanomateriais (LI <i>et al.</i> , 2008)..	4
Figura 2: Representação esquemática das facetas de estrutura cristalina cúbica de face centrada a) {100}, b) {110} e c) {111} (CAO, 2004).....	5
Figura 3: Difratoograma de raios-X de um padrão de prata, confirmando a sua estrutura cúbica de face centrada (SUN & SHIA, 2002).	6
Figura 4: Forças repulsivas separando as nanopartículas de prata com borohidreto de sódio (SOLOMON <i>et al.</i> , 2007).....	9
Figura 5: Diagrama do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas em função do tempo de reação (OLIVEIRA, 2005).	10
Figura 6: Estabilização de tamanhos de partículas por a) interação eletrostática e b) interação estérica (OLIVEIRA, 2005).	11
Figura 7: Representação esquemática de uma argila montmorilonita (PAIVA <i>et al.</i> , 2008)..	12
Figura 8: Orientações dos íons alquilamônio nas galerias de argilas 2:1 (LAGALY, 1986)...	13
Figura 9: Tipos de isotermas de adsorção (GREGG & SING, 1982).....	17
Figura 10: Tipos de histereses (GREGG & SING, 1982).	18
Figura 11: Esquema de diferentes tipos de compostos resultantes da interação de silicatos em camadas e polímeros: (a) microcompósito em fase separada, (b) nanocompósito intercalada e (c) nanocompósito esfoliada (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).....	21
Figura 12: Fluxograma da obtenção das nanopartículas de prata na argila montmorilonita....	23
Figura 13: Preparo do colóide de nanopartículas de prata.....	25
Figura 14: Curva de difração do padrão óxido de cério utilizando o software Origin [®] Pro 8.5 e aplicando a função Voigt.	27
Figura 15: Sistema de microinjeção acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica.	28
Figura 16: Espectro no infravermelho da argila MMT comercial.....	30
Figura 17: Espectro no infravermelho da argila MMT purificada.	31
Figura 18: Espectro no infravermelho da argila MMT organofílica.	31
Figura 19: Difratoograma de raios-X da argila MMT comercial.....	32
Figura 20: Difratoograma de raios-X da argila MMT purificada.....	33
Figura 21: Difratoograma de raios-X da argila MMT organofílica.....	33
Figura 22: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila comercial.	35
Figura 23: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila purificada.....	35
Figura 24: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila organofílica.....	36
Figura 25: Teste de Foster: a) MMT purificada e b)MMT organofílica.	37
Figura 26: Medição do teste de Foster: a) MMT purificada e b)MMT organofílica.....	37
Figura 27: Curva analítica obtida através do AAS.....	38

Figura 28: Isotermas de adsorção para a MMT purificada.....	39
Figura 29: Isotermas de adsorção para a MMT organofílica.....	39
Figura 30: Difratoograma de raios-X da argila purificada intercalada com íons de prata em concentrações distintas de soluções de AgNO ₃	40
Figura 31: Difratoograma de raios-X da argila organofílica com íons de prata em concentrações distintas de soluções de AgNO ₃	41
Figura 32: Colóides de nanopartículas de prata resultantes das reduções das amostras Ag ⁺ -MMT purif. com distintas concentrações de NaBH ₄	42
Figura 33: Colóides de nanopartículas de prata resultantes das reduções das amostras Ag ⁺ -MMT organof. com distintas concentrações de NaBH ₄	42
Figura 34: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes após o processo de redução dos íons de prata presentes na argila purificada em concentrações distintas de NaBH ₄	43
Figura 35: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes após o processo de redução dos íons de prata presentes na argila organofílica em concentrações distintas de NaBH ₄	43
Figura 36: Difratoograma de raios-X da argila purificada após a redução dos íons de prata adsorvidos em concentrações distintas de soluções de NaBH ₄	44
Figura 37: Difratoograma de raios-X da argila organofílica após a redução dos íons de prata adsorvidos em concentrações distintas de soluções de NaBH ₄	45
Figura 38: Crescimento da <i>E. coli</i> na presença das amostras MMT purif., Ag-MMT purif., MMT org. e Ag-MMT organof.	46
Figura 39: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes do processo de adsorção B após 1h.	48
Figura 40: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes do processo de adsorção B após 24 h.	48
Figura 41: Difratoograma de raios-X da argila purificada após o processo de adsorção das nanopartículas de prata no processo B.	49
Figura 42: Difratoograma de raios-X da argila organofílica após o processo de adsorção das nanopartículas de prata no processo B.	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Determinação do diâmetro de nanopartículas de prata pelo comprimento de onda na análise por espectrometria de absorção no UV-VIS (SOLOMON <i>et al.</i> , 2007).	7
Tabela 2: Nome e fórmula estrutural de cátions orgânicos (BOYD <i>et al.</i> , 1998).	14
Tabela 3: Espaçamentos basais.....	34
Tabela 4: Propriedades texturais das argilas.....	34
Tabela 5: Concentrações de Ag^+ nas soluções padrão e suas respectivas absorvâncias.	37
Tabela 6: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para argila purificada e modificada.	40
Tabela 7: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos pelo processo de adsorção A.....	45
Tabela 8: Espaçamentos basais do nanocompósitos obtidos pelo processo de adsorção B.	50
Tabela 9: Concentrações de Ag^+ contidas nas amostras Ag^+ -MMT purif. e suas respectivas absorvâncias.....	61
Tabela 10: Concentrações de Ag^+ nos sobrenadantes das amostras Ag^+ -MMT purif. e suas respectivas absorvâncias.....	61
Tabela 11: Concentrações de Ag^+ contidas nas amostras Ag^+ -MMT organof. e suas respectivas absorvâncias.....	61
Tabela 12: Concentrações de Ag^+ nos sobrenadantes das amostras Ag^+ -MMT organof. e suas respectivas absorvâncias.....	62
Tabela 13: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata obtidos pela redução de Ag^+ presente na amostra Ag^+ -MMT purif. com distintas concentrações de $NaBH_4$	63
Tabela 14: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata obtidos pela redução de Ag^+ presente na amostra Ag^+ -MMT organof. com distintas concentrações de $NaBH_4$	64
Tabela 15: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata pelo processo de adsorção B após 1 h.	65
Tabela 16: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata pelo processo de adsorção B após 24 h.	66

LEGENDA

a, b, c	Triplicatas
b	Constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção [$L \cdot mg^{-1}$]
C_e	Concentração em equilíbrio do adsorvato em solução aquosa [$mg \cdot L^{-1}$]
CTC	Capacidade de troca catiônica [meq/100g]
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
d_{001}	Espaçamento basal [nm]
D	Tamanho do cristalito [nm]
k	Constante de proporcionalidade referente à forma do cristalito
k	Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção [$L \cdot g^{-1}$]
K_f	Constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada [$mg \cdot g^{-1}$]
m	Massa do adsorvente [g]
n	Ordem de difração
n	Constante de Freundlich relacionada à intensidade da adsorção
p	Pressão [mmHg]
p_0	Pressão de saturação [mmHg]
x	Quantidade de adsorvato adsorvido [mg]
UFC	Unidade formadora de colônia

LETRAS GREGAS

$\beta_{amostra}$	Largura à meia altura referente à amostra [rad]
$\beta_{instrumental}$	Largura à meia altura referente ao padrão [rad]
θ	Ângulo de difração [°]
λ	Comprimento de onda [nm]

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 A Prata e Sua Atividade Antimicrobiana.....	3
2.1.1 Síntese de Nanopartículas de Prata	7
2.1.2 Estabilizantes.....	9
2.2 Argila	11
2.2.1 Modificação da Argila.....	13
2.2.2 Isotermas de Adsorção	15
2.3 Nanocompósito Prata-Argila	19
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Materiais	23
3.2 Procedimento Experimental.....	23
3.2.1 Purificação.....	24
3.2.2 Modificação.....	24
3.2.3 Processo de Adsorção A.....	24
3.2.4 Redução dos Íons de Prata com Borohidreto de Sódio	25
3.2.5 Processo de Adsorção B	25
3.3 Caracterização.....	26
3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared - FTIR).....	26
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	26
3.3.3 Determinação da Área Específica, Tamanho e Volume Total de Poros	27
3.3.4 Teste de Inchamento de Foster	27
3.3.5 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS).....	28
3.3.6 Espectrometria de Absorção no UV-VIS	28
3.3.7 Atividade Antimicrobiana Assay	29
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 Caracterização da Argila Purificada e Organofílica	30
4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	30
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX).....	32
4.1.3 Determinação da Área Específica, Tamanho e Volume Total de Poros	34
4.1.4 Teste de Inchamento de Foster.....	36

4.2 Adsorção dos Íons de Prata.....	37
4.2.1 Redução dos Íons de Prata	41
4.2.2 Atividade Antimicrobiana.....	45
4.3 Processo de Adsorção B	47
5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	51
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
7 - ANEXOS	60

1 - INTRODUÇÃO

A prata é um metal nobre, que possui alta condutividade elétrica e térmica, é quimicamente inerte em relação ao oxigênio, outros gases e produtos químicos. Possui fotossensibilidade, espectro electromagnético em comprimentos de ondas de raios-X e raios-gama, e também possui propriedades catalítica e antimicrobiana. Todas estas características têm sido amplamente utilizadas em muitas aplicações industriais. Nos últimos anos, laboratórios de pesquisa tem se dedicado à síntese e aplicações de partículas de tamanho nanométrico, que são conhecidos por suas excelentes propriedades físicas e químicas (CAO, 2004).

Desde a antiguidade a prata era reconhecida por sua atividade oligodinâmica, mostrando-se que embora estivesse em baixas concentrações, afetaria a atividade celular de organismos vivos (GUGGENBICHLER *et al.*, 1999). A utilização da prata como material antimicrobiano mostrou-se vantajosa pelo fato de ser o elemento com maior grau de toxicidade para mais de 650 microorganismos patogênicos e ainda apresentava baixa toxicidade para células animais. Foi observado no decorrer dos anos que a atividade antimicrobiana da prata era potencializada quando apresentada na forma coloidal, ou seja, no tamanho nanométrico variando de 10^{-9} m a 10^{-6} m (CHAMBERS *et al.*, 1962; DASTJERDI & MONTAZER, 2010). A prata nanométrica proporciona o aumento do número de partículas por unidade de área. No interior das células do microorganismos, os íons metálicos podem ser liberados das superfícies das nanopartículas a partir da sua dissociação, por este motivo, alguns estudos mostram que as nanopartículas dissociadas são mais tóxicas do que uma quantidade equivalente de íon metálico, evitando, portanto, a proliferação dos microorganismos ou ocasionando a morte celular do mesmo (LIMBACH *et al.*, 2007).

Existem várias rotas de síntese das nanopartículas de prata, entretanto, os meios comumente utilizados são a fotorredução e a redução química de sais metálicos em meio aquoso. A redução química geralmente faz uso de um agente redutor considerado forte que serve simultaneamente como agente estabilizante reduzindo a tendência de agregação das nanopartículas em solução, por exemplo, o borohidreto de sódio. O borohidreto de sódio proporciona uma carga superficial nas partículas fazendo com que sejam mantidas em suspensão por forças repulsivas eletrostáticas. Para estabilizar o diâmetro e a dispersão dos tamanhos das nanopartículas sintetizadas são utilizados estabilizantes inorgânicos, compostos poliméricos ou superfície de sólidos, como vidro e filossilicatos caulinita e montmorilonita.

A argila montmorilonita possui a estrutura lamelar, capacidade de inchamento em meio aquoso e capacidade de troca catiônica. A superfície lamelar possui cátions de compensação de carga (Ca^{2+} , Na^+ e Li^+), que podem ser trocados por outros cátions metálicos. A redução destes íons metálicos resulta em partículas nanométricas, pois o espaçamento lamelar serve como um nanoreator que limita o tamanho das partículas, evitando assim, a aglomeração, além de garantir a melhor dispersão das partículas na superfície da argila. Portanto, os nanocompósitos prata-argila MMT são considerados novos materiais funcionais inorgânicos com alta durabilidade e utilizados como agentes antimicrobianos e fungicidas principalmente na indústria farmacêutica e alimentícia.

Tendo em vista os nanocompósitos Ag-MMT já produzidos e sua atividade antimicrobiana, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de prata incorporadas na argila organofílica para provar que o aumento do espaçamento basal com um sal quaternário desenvolve uma capacidade maior de adsorção de prata metálica, tornando-se possível ampliar o seu caráter biocida.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão bibliográfica contendo os fundamentos teóricos para o desenvolvimento deste trabalho. É apresentado um breve histórico da utilização da prata iônica e coloidal como biocida e fungicida ao longo dos anos. Além de discutir as rotas de síntese da prata nanométrica e as formas de estabilização do tamanho da mesma. Este capítulo também mostra um estudo detalhado da estrutura da argila, noções sobre espaçamento interlamelar e a teoria para expandi-la com sais quaternários. Posteriormente, é discutida a síntese e a aplicação dos nanocompósitos com sua característica antimicrobiana.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas nos experimentos executados no Laboratório de Processos de Separação (DEQ/IT/UFRRJ), referente à produção de nanocompósitos prata/argila organofílica. São descritas também as análises realizadas para a caracterização do material produzido.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente. É feita uma comparação entre as propriedades físico-químicas e antimicrobianas dos nanocompósitos obtidos a partir da argila purificada e organofílica, além de confrontá-los com os resultados encontrados na literatura.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões, destacando-se os resultados mais relevantes, e sugestões para o aprimoramento e continuidade deste trabalho.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A Prata e Sua Atividade Antimicrobiana

As nanopartículas metálicas têm despertado interesses de pesquisa em todo o mundo devido à suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas que têm proporcionado o desenvolvimento de nanodispositivos. Estas propriedades únicas e especiais podem ser atribuídas aos seus pequenos tamanhos e a uma alta área específica. (LEWIS, 1993; KAMAT, 2002; GUZMÁN *et al.*, 2009). As nanopartículas tem sido foco principalmente em áreas como catálise, nanoeletrônica e nos estudos referentes a potencialidades na área de saúde. A maioria dos estudos na área médica está relacionado à nanopartículas de prata, também nomeada de prata coloidal, pois são poucos os microorganismos que apresentam resistência contra a mesma (ZHANG & NOGUEZ, 2008).

Cerca de 1000 a.C. o efeito antimicrobiano da prata já era conhecido e vasos deste material eram utilizados como reservatórios de água potável. (CHAMBERS *et al.*, 1962). Atualmente, a fabricação de objetos inteiros de prata ou revestidos é extremamente caro para os itens de consumo, por este motivo, buscou-se outros meios de aplicação para explorar a sua propriedade antimicrobiana e constatou-se que impregnar outros materiais com nanopartículas de prata é uma maneira prática e de baixo custo (RATYAKSHI & CHAUHAN, 2009).

Os colóides de prata (partículas de prata com tamanho variando de 10^{-9} m a 10^{-6} m em solução aquosa) tiveram o seu uso intensificado no período de 1910-1920. Porém, existem documentos científicos que relatam o início do uso no final de 1800 (GIBBS, 1999; KEY & MAASS, 2001). A prata no tamanho nanométrico proporciona um aumento do número de partículas por unidade de área fazendo com que o efeito bactericida seja potencializado e pesquisas tem provado que a prata apresenta ação contra mais de 650 organismos patogênicos, como bactérias (Gram-positivas e negativas), fungos e vírus (CHAMBERS *et al.*, 1962; DASTJERDI & MONTAZER, 2010).

A atividade antimicrobiana da prata, assim como cobre e de outros íons metálicos, tem sido conhecida durante séculos como atividade oligodinâmica (substâncias que em baixas concentrações, afetam a atividade de organismos vivos). É muito vantajoso que a prata (Ag) seja o elemento com maior toxicidade para microorganismos, seguido de Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn, e que possui baixa toxicidade para as células animal (GUGGENBICHLER *et al.*, 1999).

Na Idade Média, a solução de nitrato de prata (*Lunar Caustic*) era utilizada no tratamento de pacientes com distúrbios nervosos e *Silver Arsphenamine* para sífilis. No final do século 19, o CSP (*Colloidal Silver Proteins*) foi utilizado para inúmeras indicações médicas para tratamentos (ou prevenções) de gonorreia e conjuntivite gonocócica devido a supostas propriedades bactericida. Os CSPs comumente utilizados era o CSP mais brando (*Mild Silver Proteins*) e o CSP mais forte (*Strong Silver Proteins*). O CSP brando continha maior concentração de 19 a 23 % de prata e baixa ionização, causava irritação mínima e oferecia uma boa ação bactericida. Entretanto, o CSP forte possuía menor concentração de prata (7,5 a 8,5%) e mais ionizável, causava uma maior irritação e sua ação antimicrobiana era duvidosa (FUNG & BOWEN, 1996). Algumas doses de prata acarretam problemas de saúde, porém o risco esperado ocorre somente com o uso indiscriminado de produtos medicinais que contêm prata ou a exposição industrial. A prata absorvida é largamente distribuída no organismo e podem acumular-se no corpo causando *Argyria*, coloração azul irreversível da pele, unhas e gengivas (FUNG & BOWEN, 1996; BUTKUS *et al.*, 2003). A

Environmental Protection Agency - USA (EPA, 1987), com base em análises de 70 casos de *argyria* associados com as utilizações orais e outros compostos de prata, estabeleceu uma Dose de Referência via Oral de 5 microgramas (μg) de prata por quilograma (Kg) de peso corporal por dia ($5 \mu\text{g/Kg/dia}$), pois baseando-se na suposição de que existem limites para determinados efeitos tóxicos, tais como a necrose celular.

As propriedades antimicrobianas da prata têm sido historicamente reconhecidas, no entanto, os mecanismos de toxicidade são apenas parcialmente compreendidos. Na Figura 1 está representada a forma que os íons ou as nanopartículas de prata podem interagir diretamente com as células microbianas, por exemplo, interromper o transporte de elétrons pela membrana, romper/penetrar no envelope celular, oxidar de componentes celulares, produzir produtos secundários (oxigênio ativo) e dissolver íons de metais pesados (LI *et al.*, 2008).

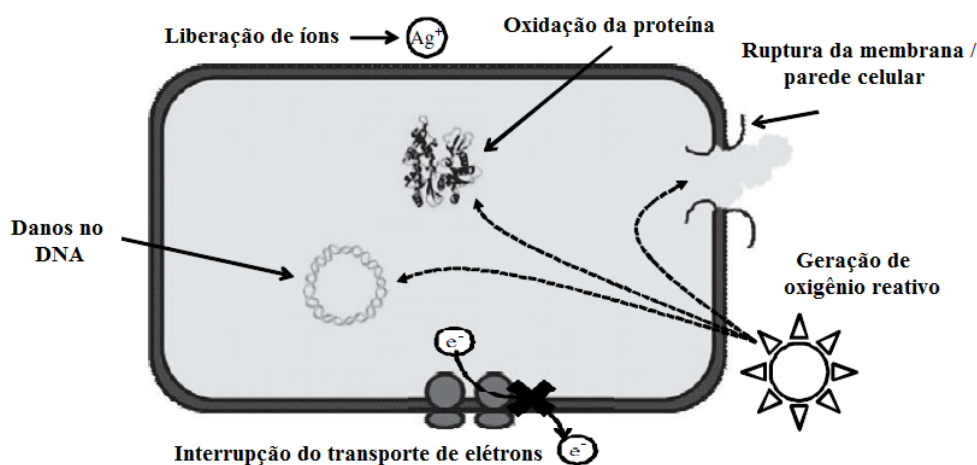
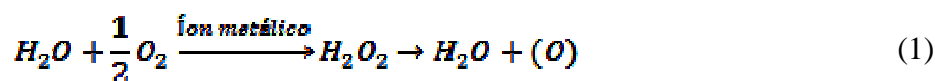


Figura 1: Mecanismos de ação antimicrobiana exercidas por nanomateriais (LI *et al.*, 2008).

Os íons de prata destroem ou passam através da membrana celular e interage com os grupos tiol (-SH) das enzimas celulares. Ligações estáveis de -S-Ag são formadas e inibem a transferência de hidrogênio inativando, assim, as enzimas respiratórias, além de impedir a transferência de elétrons. A redução da atividade enzimática ocasiona, como consequência, a mudança do metabolismo do microorganismo e inibe o seu crescimento, levando a morte celular. Os íons metálicos também podem catalisar a produção de radicais de oxigênio que oxidam a estrutura molecular da bactéria. A formação do oxigênio ativo ocorre de acordo com a reação química abaixo (LI *et al.*, 2008; DASTJERDI & MONTAZER, 2010; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2010):



A prata pode associar-se com a parede celular, com o citoplasma e com o envelope celular. A fixação dos íons ou nanopartículas de prata nas bactérias ocorre devido à interação eletrostática com a carga negativa da parede celular bacteriana, conhecida como um dos mecanismos de morte celular por ruptura da membrana celular via prata (DASTJERDI & MONTAZER, 2010).

Mostrou-se também que os íons de prata impedem a replicação de DNA. FENG *et al.* (2000) investigaram o mecanismo de inibição dos íons de prata em dois microorganismos: a Gram-negativa *Escherichia coli* (*E. coli*) e a Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (*S.*

aureus). Foram observadas similares modificações celulares em ambas as bactérias após o tratamento com o nitrato de prata (AgNO_3), entretanto, a parede celular das células Gram-positiva são mais grossas do que a Gram-negativa, uma vez que a espessura da parede celular é um fator de grande importância na proteção das células contra os íons de prata presentes no citoplasma. Os íons de prata, portanto, penetram na parede celular e no interior das células, tornando o DNA presente em forma condensada, que simultaneamente reage com as proteínas. Este processo ocasiona o dano ou a morte do microorganismo.

Segundo LIMBACH *et al.* (2007), os íons metálicos podem ser liberados das superfícies das nanopartículas a partir da sua dissolução no interior das células. Por este motivo, alguns estudos mostram que as nanopartículas metálicas dissociadas são mais tóxicas no interior da célula do microorganismo do que uma quantidade equivalente de íon metálico.

A propriedade antimicrobiana das nanopartículas de prata é atribuída a vários mecanismos tais como: (1) adesão de nanopartículas à superfície alterando as propriedades da membrana. As nanopartículas de prata têm sido relatadas por degradar moléculas de lipopolissacarídeos, acumulando-se no interior da membrana formando orifícios, e aumentando a permeabilidade da membrana. (2) As nanopartículas de prata penetram no interior da célula bacteriana, o que resulta em maiores danos por possivelmente interagir com os compostos contendo enxofre e fósforo, como o DNA; e (3) A dissolução da nanopartícula de prata faz com que íons de prata sejam liberados (LI *et al.*, 2008).

Propriedades físico-químicas desempenham um papel importante na atividade antimicrobiana das nanopartículas de prata. As partículas de prata com diâmetros inferiores a 10 nm são mais tóxicas para as bactérias Gram-negativas, tais como *E. coli*, *P. aeruginosa*, *V. cholera* e *S. typhus*. Pois, as nanopartículas atacam a superfície da membrana celular e mudam drasticamente a sua permeabilidade e respiração celular. (MORONES *et al.*, 2005). Além disso, a nanopartícula prata com estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) formada predominantemente pela faceta {111} possui maior ação biocida em comparação com as outras partículas que contêm menor percentual da faceta {111}, devido à alta densidade de átomos presente nesta faceta. Propõe-se que a combinação do tamanho nanométrico e a presença da estrutura com a faceta {111} aumentará a propriedade biocida (MORONES *et al.*, 2005; PAL *et al.*, 2007). Na Figura 2 são apresentadas as facetas de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada.

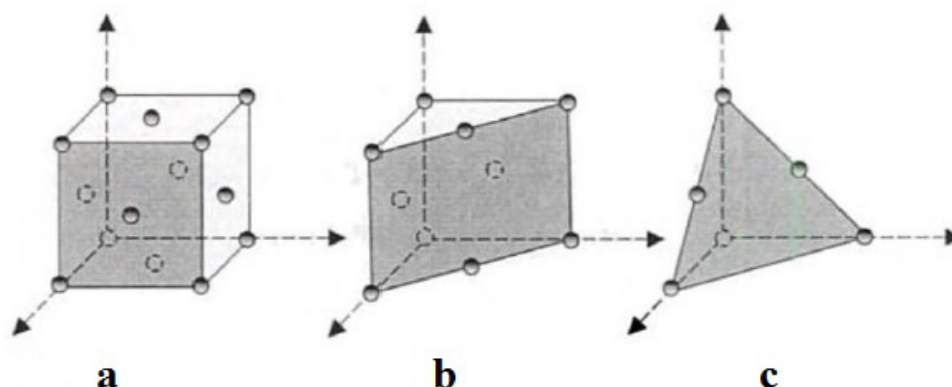


Figura 2: Representação esquemática das facetas de estrutura cristalina cúbica de face centrada a) {100}, b) {110} e c) {111} (CAO, 2004).

Nanopartículas de prata esféricas (geralmente com morfologia cubo octaédrico, ou múltiplos decaedros entrelaçados, ou quase esféricos) têm predominantemente facetas {100}, juntamente com uma pequena percentagem de facetas {111}, enquanto no caso de

nanopartículas de prata no formato de haste (por exemplo, a haste pentagonal) possui as superfícies laterais são ligadas por facetas {100} e {111} (PAL *et al.*, 2007).

A técnica de difração de raios-X é aplicada com objetivo para analisar as estruturas de materiais cristalinos. No caso da prata, cuja estrutura é cúbica de face centrada, é possível visualizar maior intensidade de difração apenas nos planos (111), (200) e (220), conforme ilustrado na Figura 3 (CULLITY, 1956; SUN & SHIA, 2002).

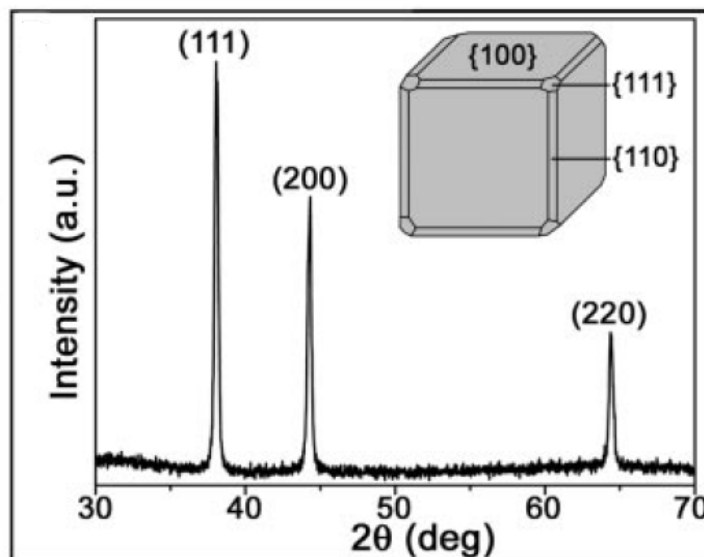


Figura 3: Difratoograma de raios-X de um padrão de prata, confirmando a sua estrutura cúbica de face centrada (SUN & SHIA, 2002).

Através da análise das intensidades dos sinais nos planos (111), (200) e (220) identifica-se a faceta predominante na estrutura da nanopartícula, ou seja, maior intensidade no plano (200) indica a abundância da faceta {100} e, assim, maior intensidade no plano (220) ou (111) corresponde a maior percentual da faceta {110} ou {111}, respectivamente (CULLITY, 1956; SUN & SHIA, 2002).

Quando os antibióticos foram descobertos, a prata para o uso clínico como um antibiótico foi descartada. No entanto, nos últimos anos os antibióticos começaram a perder a sua eficácia contra as bactérias e conseqüentemente, novos antibióticos foram sintetizados. A resistência das bactérias aos antibióticos tem aumentado rapidamente devido ao excesso de prescrições médicas usadas para diversas doenças, particularmente para infecções respiratórias, fazendo com que os antibióticos não acompanhem a imunogenicidade das bactérias (GIBBS, 1999).

Atualmente, há inúmeros produtos comercializados que contêm íons ou nanopartículas de prata em sua composição, por exemplo, a indústria medicinal tem colocado disponíveis no mercado pomadas para queimaduras, cateter e curativos (CHALOUPKA *et al.*, 2010). Dentre os produtos popularmente conhecidos estão o desodorante *Nívea Silver Protect* e equipamentos de linha branca da marca Samsung com o objetivo de evitar a proliferação de microorganismos.

As nanopartículas de prata têm sido foco de produção de materiais antimicrobianos e da síntese de novos medicamentos. Estudos voltados para a síntese de nanocompósitos antimicrobianos buscam novas rotas de produção e estabilização dos tamanhos das nanopartículas de prata.

2.1.1 Síntese de Nanopartículas de Prata

A síntese das nanopartículas de prata consiste principalmente em dois passos: a redução dos íons de prata provenientes da solução de nitrato de prata (AgNO_3), utilizado neste trabalho como material precursor, e a estabilização das nanopartículas resultantes. Existem diversas rotas para a redução dos cátions de prata, no entanto, para a produção de nanocompósitos utilizando a argila como estabilizante, os mais utilizados são: irradiação γ (SHAMELI *et al.*, 2010), irradiação UV (HUAN & YANG, 2008; DARROUDI *et al.*, 2009; INCORONATO *et al.*, 2010), redução térmica (OYA *et al.*, 1991; SUN & LUO, 2005; TOKARSKÝ *et al.*, 2010) e aplicação de redutores químicos como N,N dimetilformamida (PASTORIZA-SANTOS & LIZ-MARZÁN, 2000), etileno glicol (KOMARNENI *et al.*, 2002), borohidreto de sódio (PATAKFALVI *et al.*, 2003; AHMAD *et al.*, 2009; PRAUS *et al.*, 2009), citrato de sódio (PILLAI & KAMAT, 2004), ácido ascórbico (SUBER *et al.*, 2005), formaldeído (PRAUS *et al.*, 2009), entre outros.

A escolha do agente redutor, a quantidade relativa e concentração dos reagentes, temperatura de reação, velocidade de agitação e tempo de redução são os parâmetros a serem considerados no processo de síntese para o controle dos diâmetros das nanopartículas de prata. A espectrometria de absorção no UV-VIS é o método mais utilizado e prático na caracterização das nanopartículas de prata, cuja análise é dada pela correlação entre o pico num dado comprimento de onda e o diâmetro médio das nanopartículas, conforme mostrado na Tabela 1 (SOLOMON *et al.*, 2007).

Tabela 1: Determinação do diâmetro de nanopartículas de prata pelo comprimento de onda na análise por espectrometria no UV-VIS (SOLOMON *et al.*, 2007).

Diâmetro da partícula (nm)	Comprimento de onda - $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
10-14	395-405
35-50	420
60-80	438

A determinação do estado de agregação das partículas é dada pela análise da coloração dos colóides de prata. A coloração amarela claro refere-se à formação de pequenos agregados (*clusters*), por seguinte a evolução do estado de agregação podem alcançar a alto estado de agregação identificada pela coloração cinza (SOLOMON *et al.*, 2007).

O método de redução por tratamento térmico é a mais simples, trabalha-se com temperaturas na faixa 400-800°C. Entretanto, partículas com diâmetro inferior a 10 μm e com formato irregular foram obtidas a 800°C (OYA *et al.*, 1991). Atualmente, têm sido utilizadas temperaturas brandas entre 80°C e 90°C na produção de nanocompósitos e conseqüentemente formando partículas de prata em tamanhos nanométricos devido à aplicação de estabilizantes para o controle de aglomerações (SUN & LUO, 2005; TOKARSKÝ *et al.*, 2010).

As distribuições de tamanho nanopartículas de prata foram estudadas em função de diferentes períodos de exposição à irradiação UV com comprimento de onda (λ) de 365 nm. A formação de nanopartículas em suspensão foi confirmada quando ocorreu a mudança gradual da coloração de incolor a castanho claro, depois para castanho e finalmente para o verde. As nanopartículas maiores foram obtidas quando irradiadas com luz UV durante 3 h (30,53 nm). Com o aumento do período de irradiação UV para 48 h e 96 h ocasionou a diminuição do

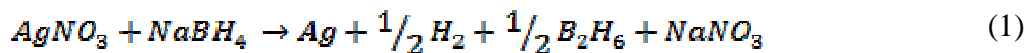
tamanho de partículas (6,01 e 4,24 nm, respectivamente) e afetou na distribuição de seu tamanho em solução aquosa, sem qualquer sinal de precipitação. No entanto, em longos períodos de irradiação ocorreu a fragmentação fotoinduzida das nanopartículas maiores sendo confirmado pelos espectros no UV-VIS, cujo aumento da absorvância com o período de irradiação UV indica o aumento do número total de partículas na solução. A técnica de difração de DRX foi utilizada para determinar as estruturas cristalinas das nanopartículas fotorreduzidas e constatou-se que o pico em 2θ de $38,2^\circ$ é atribuído ao plano cristalográfico (111) do cristal cúbico de face centrada (CFC) de prata (DARROUDI *et al.*, 2009).

N,N dimetilformamida (DMF) consiste em um solvente orgânico que mostrou-se ser um poderoso agente redutor de íons Ag^+ . A redução dos sais de prata por DMF pode ser monitorada a partir da evolução da cor da solução. Observando-se a evolução da reação percebe-se que a cor transforma-se de amarelo claro para castanho-escuro, passando pelo laranja e verde azeitona, e, em seguida, começa a concentrar-se na superfície do vidro em contato com a solução, enquanto que a solução se torna cada vez mais clara (a quantidade de prata estável diminui na solução) até que seja completamente incolor. Isto significa que as partículas de prata metálica são formadas em suspensão e que aderem num dado momento na superfície de vidro. Este processo ocorre provavelmente pela atração eletrostática entre as partículas com carga positiva em excesso (adsorção de íons de prata que não reagiram) e a superfície carregada negativamente. Por este motivo, é imprescindível a utilização de algum estabilizante para manter o colóide de prata em suspensão (PASTORIZA-SANTOS & LIZ-MARZÁN, 2000).

A escolha de um agente redutor forte interfere na distribuição do tamanho das partículas, através da velocidade da reação tornando-a mais veloz. As nanopartículas sintetizadas possuem diâmetros menores quando comparadas com agentes redutores mais fracos devido à velocidade de formação de núcleos (TURKEVICH *et al.*, 1951).

Em geral, agentes redutores considerados fortes como o citrato de sódio e borohidreto de sódio ($NaBH_4$) servem simultaneamente como agente redutor e estabilizador do colóide de prata reduzindo a tendência de agregação. Os íons citrato possui uma forte interação com a superfície dos nanocristalitos de prata fazendo com que o crescimento dos cristais de prata seja mais lento. A redução com citrato de sódio, entretanto, produz partículas com diâmetro maior que as sintetizadas pelo método do borohidreto de sódio, alcançando o diâmetro médio de partícula entre 40-60 nm com formatos de nanohastes ou esferas (PILLAI & KAMAT, 2004; LIN *et al.*, 2010).

A reação química (Equação 1) do nitrato de prata com borohidreto de sódio em solução aquosa geralmente resulta em uma absorvância, por espectrometria no UV-VIS, próximo a 400 nm produzindo, assim, partículas de prata com diâmetros de 6-10 nm (SOLOMON *et al.*, 2007).



A redução utilizando o borohidreto de sódio, considerado um forte agente redutor, desempenha um papel fundamental a parte na estabilização no crescimento das nanopartículas de prata, proporcionando uma carga superficial na partícula como mostrado no diagrama esquemático na Figura 4. As nanopartículas são mantidas em suspensão por forças repulsivas eletrostáticas devido às partículas de prata contendo o borohidreto adsorvido. Centros de nucleação são formados quando não há borohidreto suficiente, resultando na formação de pequenos aglomerados (*clusters*), cujo tamanho final será delimitado por um agente estabilizador (SOLOMON *et al.*, 2007).

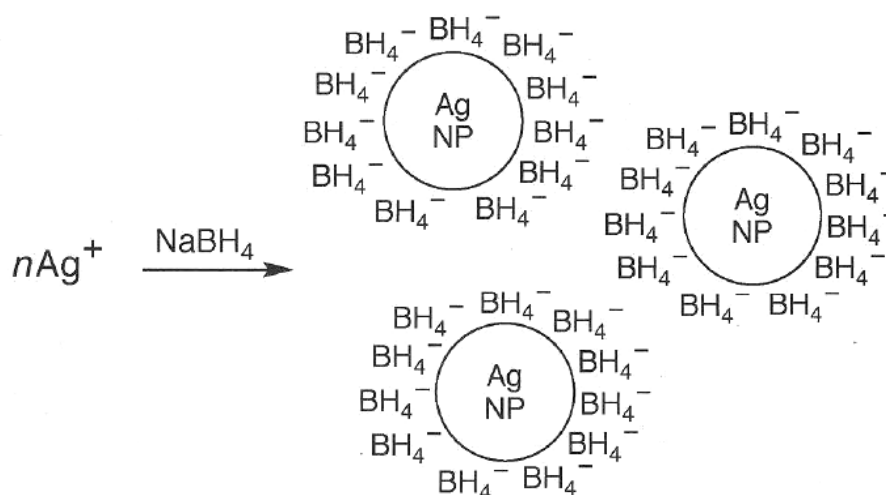
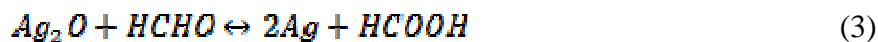


Figura 4: Forças repulsivas separando as nanopartículas de prata com borohidreto de sódio (SOLOMON *et al.*, 2007).

A síntese das nanopartículas via método do borohidreto de sódio apresentou soluções estáveis sem sinal de precipitação mediante a variação da concentração de nitrato de prata. Quando a concentração da solução de AgNO_3 era aumentada, o tamanho das partículas de prata aumentava gradualmente na faixa de 4 - 9 nm, porém a distribuição dos seus tamanhos permanecia estreita (partículas com diâmetros similares em suspensão). Verificou-se a formação de nanopartículas de prata no formato esférico com a estrutura cristalina no plano cristalográfico cúbica de face centrada (111), (200) e (220) (AHMAD *et al.*, 2009).

PRAUS *et al.* (2009) investigaram o borohidreto de sódio e formaldeído como redutores para a prata, utilizando como parâmetros de comparação o tamanho das nanopartículas e a distribuição desses tamanhos. A redução dos íons de Ag com borohidreto de sódio produziu partículas de prata dispersas uniformemente em solução com tamanhos limitados entre 3 e 13 nm. A redução com formaldeído gerou partículas dispersas irregularmente com uma distribuição de tamanho maior, variando entre 3 e 100 nm. Além disso, entre as partículas de prata preparadas por redução com formaldeído, partículas de Ag_2O foram obtidas como resultado de redução incompleta, descrita pelas seguintes reações:



A condição alcalina necessária na reação 1 pode ser obtida pela adição de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio ou trietanolamina (TEA). Entretanto, a redução com borohidreto de sódio não há necessidade de preparar o pH do meio para a reação química.

2.1.2 Estabilizantes

Conforme descrito anteriormente, a síntese coloidal a partir do método de redução química em meio aquoso é o método mais utilizado na produção de nanopartículas e também conhecido como método de precipitação. Este método envolve os processos de nucleação, crescimento e aglomeração. A nucleação é a etapa fundamental na síntese coloidal, no qual

grande número de partículas será formado quando houver maior controle na solubilidade e na supersaturação, conseqüentemente resultará na formação de nanopartículas menores e com uma menor dispersão de tamanho. Entretanto, as propriedades das partículas (tamanho e morfologia) podem ser afetadas também pelos processos de maturação de Ostwald e aglomeração. O processo de maturação de Ostwald consiste no consumo das nanopartículas menores pelas maiores por diferença de pressão osmótica entre as partículas (MADRAS & MCCOY, 2001; CUSHING *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2005).

O processo de aglomeração ocorre quando as partículas pequenas, tipicamente em micrômetros ou nanômetros, estão dispersas num solvente, onde a força atrativa de van der Waals e movimento Browniano desempenham papéis importantes, enquanto que a influência da gravidade é considerada desprezível. A força de van der Waals é relativamente fraca e torna-se apenas significativa em curta distância. O movimento Browniano assegura que as nanopartículas estão em contato uma com as outras o tempo todo. A combinação da força de atração de van der Waals e movimentos Brownianos irão resultar na formação de aglomeração das nanopartículas. Dependendo do raio do aglomerado (*cluster*), este pode ser re-dissolvido pelo sistema, ou evoluir em partículas maiores podendo-se chegar a ser um sólido (CAO, 2004). A Figura 5 ilustra os fenômenos de nucleação, crescimento, maturação de Ostwald e aglomeração em função do tempo de reação.

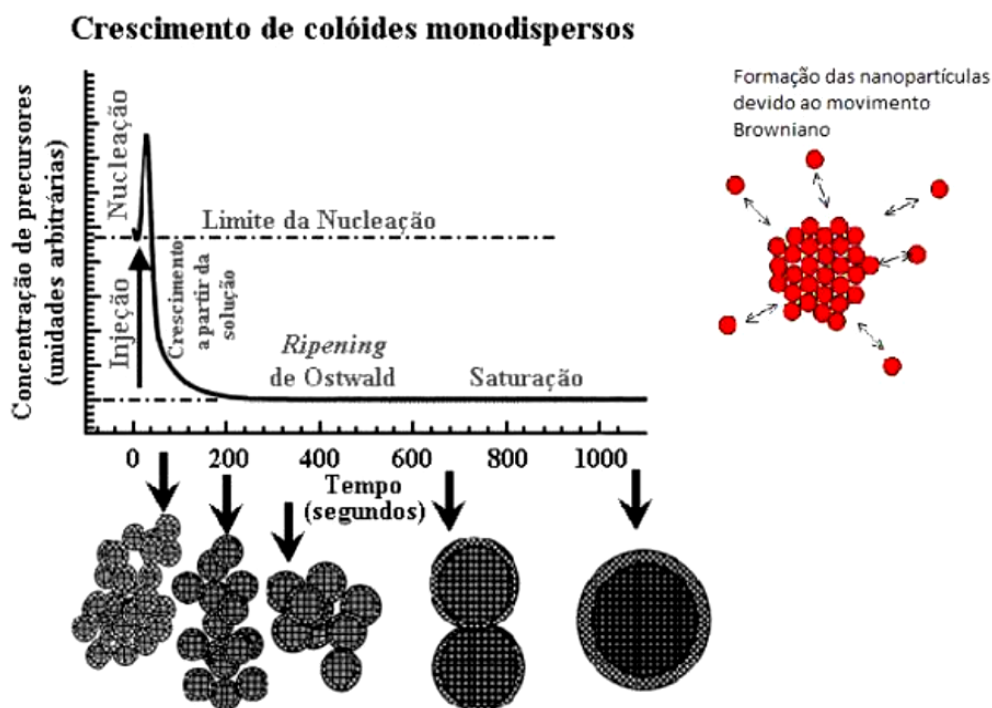


Figura 5: Diagrama do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas em função do tempo de reação (OLIVEIRA, 2005).

Para prevenir a aglomeração geralmente dois métodos são utilizados para estabilizar as nanopartículas: interação eletrostática e interação estérica, de acordo com a Figura 6. A interação eletrostática ocorre por meio de cargas na superfície das nanopartículas fazendo com que as forças eletrostáticas repulsivas sejam maiores que as forças atrativas de van der Waals. Uma vez que sempre há uma distribuição desigual de cargas entre a superfície da partícula e a do solvente. A energia superficial da partícula é função do seu tamanho reduzido, ou seja, nanopartículas apresentam altos valores de energia superficial tornando-se

extremamente instáveis. A estabilização estérica consiste na introdução de longas cadeias moleculares na superfície das partículas restringindo a aproximação das mesmas em solução (CAO, 2004; OLIVEIRA, 2005).

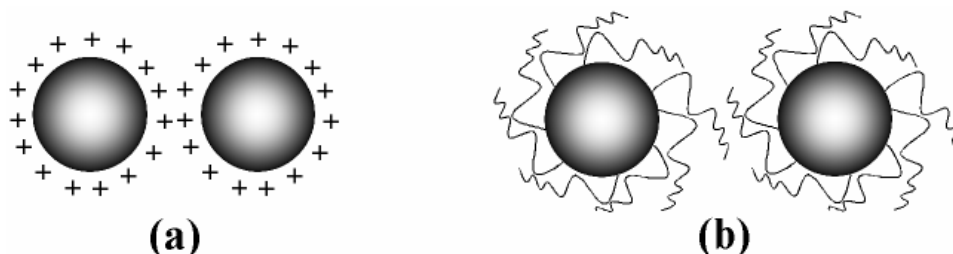


Figura 6: Estabilização de tamanhos de partículas por a) interação eletrostática e b) interação estérica (OLIVEIRA, 2005).

Os estudos voltados para a produção de Ag-nanocompósitos geralmente focam na estabilização via interação estérica, podendo utilizar estabilizantes inorgânicos como aminas, tióis, ácidos e alcoóis. Compostos poliméricos tais como poli (vinilpirrolidona), poli (álcool vinílico), polietileno glicol, polietileno ftalato, copolímeros e entre outros, foram considerados estabilizantes eficazes. As nanopartículas de prata podem ser estabilizadas na superfície de sólidos como vidro, filossilicatos caulinita e montmorilonita (PRAUS *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2010, BURRIDGE *et al.*, 2011).

A síntese de nanopartículas metálicas sobre suportes sólidos, tais como argilas esmectita é uma forma adequada para controlar o tamanho das partículas. A montmorilonita como argila lamelar possui a capacidade de inchar em meio aquoso, aumentando a sua superfície interna. A superfície lamelar é carregada negativamente com cátions de compensação de carga (Ca^{2+} , Na^+ e Li^+), que pode ser facilmente trocado por outros cátions metálicos, tornando-se especialmente interessante pela excelente capacidade de adsorção. A redução destes cátions metálicos dá origem a nanopartículas, porque o espaço interlamelar limita o crescimento das partículas. Portanto, seu espaço interlamelar tem sido utilizado para a síntese de nanopartículas metálicas para a produção de biomateriais, como suporte para a fixação de complexos catalíticos de metais de transição e como adsorventes de íons catiônicos (PATAKFALVI *et al.*, 2003; DARROUDI *et al.*, 2009).

2.2 Argila

A argila tem sido foco de estudos devido à sua composição, estrutura e propriedades fundamentais de seus constituintes. Com isso, vem sendo utilizada para a confecção de materiais de alto valor agregado como: agentes descorantes, estabilizantes de suspensões, agente catalítico de craqueamento, clarificação de cervejas, águas, cidras, vinagres, etc; cosméticos e fármacos, fabricação de filtros, fluidos de perfuração, tratamento de resíduos alimentícios, suportes catalíticos, tratamento de detritos, na produção de nanocompósitos polímero-argila, entre outros (SILVA & FERREIRA, 2008).

A argila consiste em um material natural, terroso, de granulação fina, que adquire certa plasticidade quando em contato com a água; são formadas, quimicamente, por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, sendo a argila composta por partículas de apenas um argilomineral ou

por uma mistura de diversos argilominerais. Geralmente as argilas contêm outros minerais e materiais, tais como matéria-orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros materiais residuais, e podem conter também minerais não cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

A argila utilizada neste estudo é a bentonita que faz parte do grupo da esmectita. Segundo COELHO & SANTOS (2007), o termo esmectita deve-se à sua estrutura esméctica ou lamelar. A bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral.

A argila montmorilonita (Figura 7) pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, que são constituídos por duas folhas tetraédricas de silício e com uma folha central octaédrica de alumínio e/ou magnésio. As folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio e/ou hidroxila que são comuns a ambas as folhas. As folhas são contínuas nos eixos a e b, e possuem geralmente a orientação paralela no plano cristalino (001), que lhes confere a estrutura laminada. Um plano cristalino é definido no espaço por suas interseções com os eixos cristalográficos e são indicados pelas letras (h, k, l). O plano (001) de um cristal corta o eixo na distância a/0; o eixo b na distância b/0, ou seja, no infinito; o eixo c na distância c/l (SANTOS, 1989).

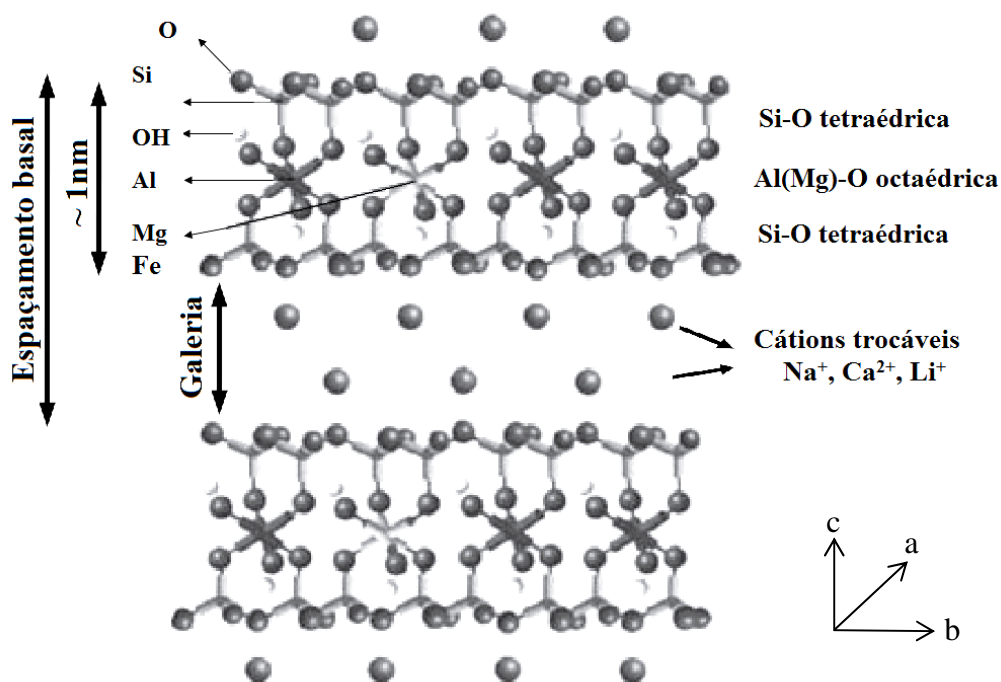


Figura 7: Representação esquemática de uma argila montmorilonita (PAIVA *et al.*, 2008).

Entre as folhas existem lacunas denominadas galerias ou espaço interlamelar nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ . Estes cátions estão fixos eletrostaticamente e possui a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% encontram-se nas superfícies laterais, podendo ser trocados de forma reversível (PAIVA *et al.*, 2008).

O teor do cátion trocável presente na galeria e/ou superfície da argila é expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado capacidade de troca catiônica (CTC).

O espaçamento basal consiste na soma da espessura da camada 2:1 com o espaço interlamelar, onde esta espessura varia com a natureza do cátion trocável e com a quantidade de moléculas de água disponível para a hidratação destes cátions. De acordo com BRIDLEY (1980), para as montmorilonitas, a espessura da camada interlamelar variará quando estiver ocupada por Na^+ ou K^+ , cujo espaçamento basal (d_{001}) está na faixa de 1,25 nm a 1,28 nm, ou de 1,19 nm para 1,22 nm, respectivamente.

A argila montmorilonita possui outras propriedades notáveis bem como: resistência a elevadas temperaturas e a solventes, alta capacidade de troca de cátions que varia de 80 a 150 meq por 100 g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), e alta capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial. Além disso, é possível intercalar outros componentes entre as camadas. Contudo, as argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita, são utilizadas principalmente na preparação das argilas organofílicas devido às propriedades citadas anteriormente que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa (PAIVA *et al.*, 2008).

2.2.1 Modificação da Argila

As argilas organofílicas são obtidas através da substituição dos cátions trocáveis presentes nas galerias, geralmente Na^+ que possui maior facilidade de troca por ser monovalente, por cátions de alquilamônios provenientes de um sal quaternário de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono). A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca catiônica da argila. A síntese é feita a partir de dispersões aquosas contendo bentonita sódica, onde as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, ou seja, as lamelas encontram-se separadas uma das outras, e não empilhadas, facilitando a introdução dos compostos intercalantes. Este processo resulta na expansão do espaçamento basal no plano d_{001} e na modificação da sua natureza, que anteriormente era altamente hidrofílica, para hidrofóbica/organofílica, proporcionando diversas aplicações das argilas na indústria (BARBOSA *et al.*, 2006; PAIVA, 2008).

Podem ser obtidos arranjos distintos dos íons alquilamônio na estrutura da argila organofílica (Figura 8), pois quanto maior o comprimento da cadeia de surfactante e quanto maior for a densidade de carga da argila, maior será a distância entre as camadas da argila.

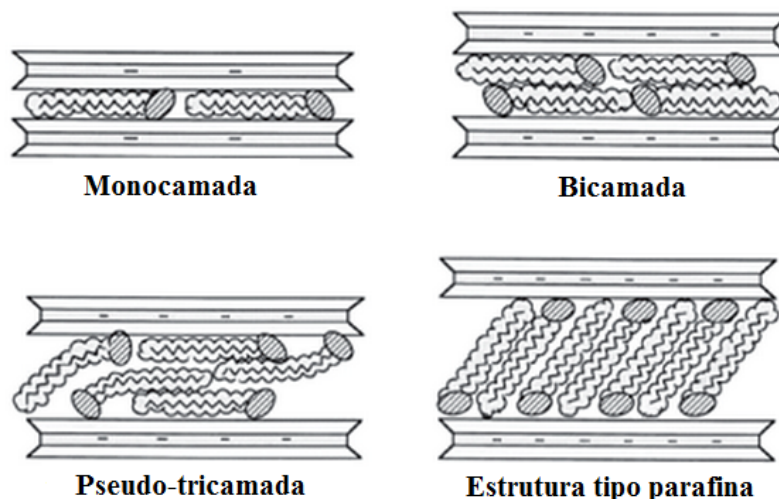


Figura 8: Orientações dos íons alquilamônio nas galerias de argilas 2:1 (LAGALY, 1986).

Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela sobre a superfície de silicato como monocamada ou bicamada. Dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada onde algumas extremidades de cadeia são deslocadas por cima um do outro, de modo que o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias de alquilo. Em alguns casos, as cadeias de alquilo formam estruturas do tipo parafina, em vez de pseudo-tricamada. A agregação do tipo parafina permite um melhor ajuste dos grupos de amônio para os átomos de oxigênio superficiais, deixando-os inclinados e organizados (LAGALY, 1986; LEBARON *et al.*, 1999).

As estruturas das argilas organofílicas são geralmente analisadas por difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* - FTIR).

Os compostos orgânicos mais utilizados no processo de organofilização da argila esmectita são os sais quaternários de amônio de cadeias longas, alguns destes estão listados na Tabela 2, cuja natureza catiônica não é afetada pelo pH durante o processo de adsorção de seus cátions na argila. Geralmente estes sais estão na forma de brometo ou cloreto (BOYD *et al.*, 1998).

Tabela 2: Nome e fórmula estrutural de cátions orgânicos (BOYD *et al.*, 1998).

Nome	Abreviação	Estrutura	Carbonos (%) ¹
Diocetodecil dimetil amônio	DODMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{17}\text{-CH}_3 \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_{17}\text{-CH}_3 \end{array}$	29,47
Hexadecil trimetil amônio	HDTMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17,32
Hexadecil piridínio	HDPY ⁺	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_3$	n.d ²
Trimetil fenil amônio	TMPA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6,68
Tetrametil amônio	TMA ⁺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,01
4-mercapto piridínio	4-MP ⁺	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	n.d.
Amônio	NH ₄ ⁺	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	n.d.

¹Porcentagem de carbono na argila-complexo orgânico.

²n.d.- não determinado.

COELHO *et al.* (2001) modificaram a argila montmorilonita com os cátions orgânicos TMA⁺ e HDTMA⁺. O espaçamento basal d_{001} inicial da argila não modificada foi 14,79 Å, o espaçamento d_{001} da camada intercalada da argila organicamente modificada com TMA⁺ e HDTMA⁺ foi de 14,93 Å e 18,84 Å, respectivamente. Observou-se que a presença do íon HDTMA⁺ ocupando a camada intercalada apresentou um espaçamento relativamente maior em relação à argila natural. Porém, a argila modificada contendo um cátion orgânico pequeno (TMA⁺) apresentou o comportamento semelhante ao da argila natural.

YILMAZ & YAPAR (2004) organofilizaram a argila bentonita sódica com os sais quaternários de amônio brometo de tetradecil trimetil amônio e brometo de hexadecil trimetil amônio em quantidades equivalentes a 25, 50 e 100% da capacidade de troca de cátions da argila. A argila inicialmente apresentou um espaçamento basal inicial 1,195 nm, e após a modificação com o brometo de tetradecil trimetil amônio os espaçamentos basais passaram a ser 1,36 nm, 1,426 nm e 1,841 nm, e com o brometo de hexadecil trimetil amônio os espaçamentos basais foram 1,403 nm, 1,578 nm e 1,803 nm, para as respectivas concentrações de 25, 50 e 100% da capacidade de troca de cátions. Observou-se nas amostras preparadas utilizando 100% da capacidade de troca de cátions da argila para ambos os sais, um arranjo estrutural do tipo bicamada. A amostra preparada com o brometo de tetradecil trimetil amônio a concentração de 25% apresentou a formação do arranjo estrutural do tipo monocamada. Nas demais amostras ocorreram interstratificação aleatória de estruturas mono e bicamada.

BARBOSA *et al.* (2006) sintetizaram argilas organofílicas com quatro tipos de sais quaternários de amônio, tais como: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen), cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) e brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). A partir das análises de difração de raios-X verificou-se o espaçamento basal d_{001} de 12,5 Å para a argila não modificada; de 20,4 Å para a bentonita tratada com sal Cetremide; de 20,7 Å com o sal Dodigen; de 21,4 Å com sal Genamin; enquanto que para a bentonita tratada com o sal Praepagen observam-se distâncias entre planos (d_{001}) em 29,2 Å e 18,5 Å correspondentes à intercalação, e outra distância em 12,5 Å possivelmente devido a alguma quantidade de argila não intercalada e que permaneceu na mesma posição da montmorilonita. Portanto, os resultados confirmaram a incorporação dos sais quaternários de amônio na estrutura da argila e mostraram que dois dos quatro sais quaternários utilizados, o Praepagen e o Cetremide, a partir da análise de termogravimetria, apresentaram uma faixa maior de estabilidade térmica.

SILVA *et al.* (2009) estudaram efeito de diferentes razões de argila/água (1, 2 e 4% m/v) utilizadas no processo de modificação de uma argila bentonita sódica com brometo cetil trimetil amônio (cetremide), entretanto, a razão argila/cetremide foi fixada. O espaçamento basal foi aumentado de 1,34 nm na bentonite pura (AN) para 1,85 - 1,91 nm nas bentonitas organofílicas. Além disso, foi verificado que o grau de inchamento da argila é independente das proporções de argila/água utilizada neste estudo, portanto, não interferiram na quantidade de tensoativo absorvido pelo bentonite, uma vez que os valores para todos d_{001} organofílicas foram praticamente as mesmas.

2.2.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram estudadas neste trabalho com o objetivo de investigar a adsorção dos íons de prata na montmorilonita sem e com tratamento com sal quaternário, visando a produção de nanopartículas de prata.

A adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido. Este processo é definido como o enriquecimento do material ou aumento na densidade do fluido na

vizinhança de uma interface. Sob certas condições, há um aumento significativo na concentração de um componente particular, e o efeito global é, então, dependente da área específica e porosidade do sólido. Por este motivo, a maior parte dos adsorventes industriais possui alta área específica e são, portanto, altamente porosos ou compostos de partículas muito finas. O fenômeno de adsorção é de grande importância tecnológica. Assim, alguns adsorventes são usados em larga escala, como dessecantes, catalisadores ou suportes de catalisadores, e outros são utilizados para a separação de gases, a purificação de líquidos, ou para controle de poluição ou proteção respiratória. Além disso, os fenômenos de adsorção desempenham um papel vital em muitas reações do estado sólido e mecanismos biológicos (ROQUEROL *et al.*, 1999).

O material sólido é geralmente referido como adsorvente, enquanto que a substância (gás/líquido) adsorvida é chamada de adsorvato.

A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida. Dois tipos de forças são envolvidos, os que dão origem a adsorção física (fisissorção) e os que dão origem a adsorção química (quimissorção). Forças de fisissorção são os responsáveis pela condensação de vapores nos poros e pelos desvios do comportamento do gás ideal, enquanto interações de quimissorção são essencialmente responsáveis pela formação de compostos químicos. As características mais importantes de distinção são resumidas a seguir (VOYUTSKY, 1978; ROQUEROL *et al.*, 1999):

- Fisissorção é um fenômeno com um grau relativamente baixo de especificidade, pois não possui sítios específicos e não há transferência ou compartilhamento de elétrons. Enquanto a quimissorção é dependente da reatividade entre o adsorvente e o adsorvato;
- Moléculas quimicamente sorvidas estão ligadas na superfície reativa do adsorvente e o processo de adsorção é, então, limitado a uma monocamada. Em certas pressões relativas, a fisissorção geralmente ocorre em multicamada;
- Uma molécula sorvida fisicamente mantém a sua identidade na superfície do adsorvente, pois encontra-se ligada à superfície somente por forças do tipo van der Waals. Portanto, no processo de dessorção, esta molécula retorna à fase de fluido na sua forma original. Se uma molécula quimicamente sorvida é submetida a uma reação ou à dissociação, perde a sua identidade e não pode ser recuperado através de dessorção;
- A energia de quimissorção possui a mesma ordem de grandeza do que a variação de energia numa reação química. Fisissorção é sempre exotérmica, cujo nível energia envolvido são próximas da energia de condensação. No entanto, é sensivelmente aumentada quando fisissorção ocorre em poros muito estreitos.
- Uma energia de ativação é frequentemente envolvida na quimissorção. Em baixa temperatura, o sistema pode não ter a energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Num sistema de fisissorção geralmente atinge equilíbrio rapidamente, uma vez que quanto maior a concentração de adsorvato, maior será a adsorção.

De acordo com a classificação desenvolvida por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) as isotermas de adsorção física podem ser agrupadas em cinco tipos, de I a V. A isoterma do tipo VI representa um caso raro entre os materiais adsorventes mais comuns, uma vez que é obtida através da adsorção do gás na superfície quase uniforme de um adsorvente não poroso (GREGG & SING, 1982). Na Figura 9 são apresentados os tipos de isotermas de adsorção.

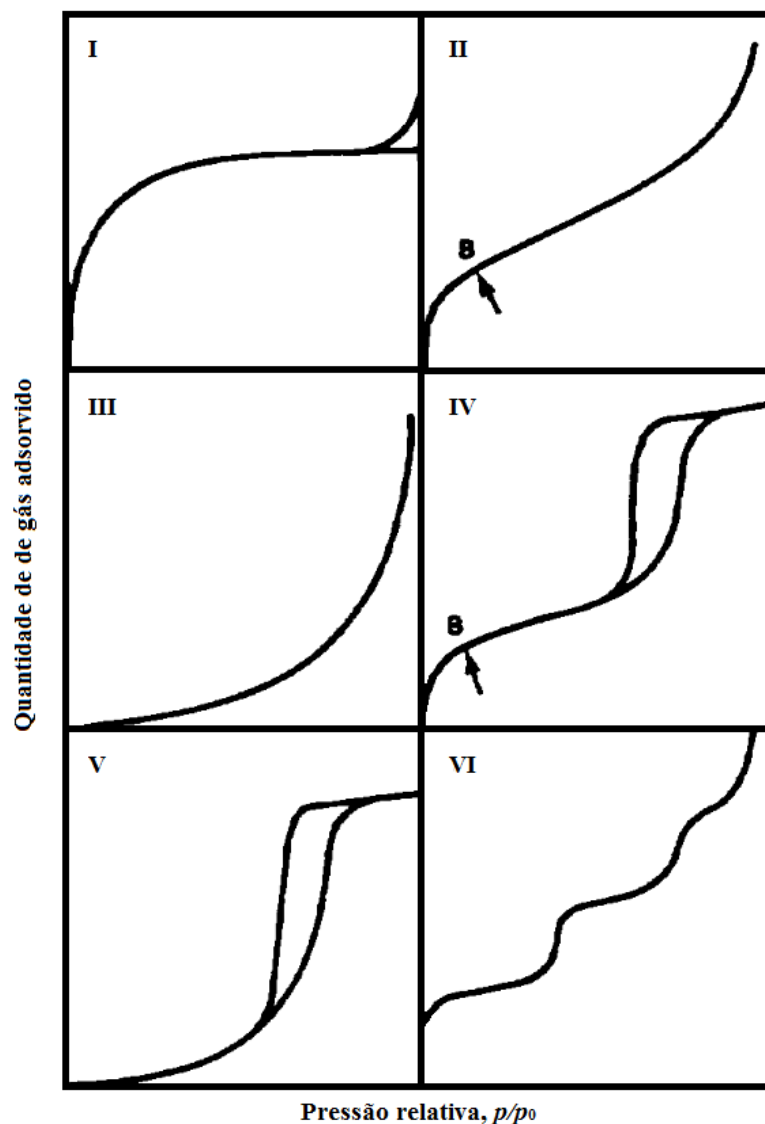


Figura 9: Tipos de isothermas de adsorção (GREGG & SING, 1982).

As isothermas do tipo I são características da adsorção química ou física em materiais microporosos. Exibem isothermas do Tipo II os materiais não porosos ou macroporosos que possuem alta energia de adsorção. Porém, estas isothermas correspondem à adsorção de multicamadas sobrepostas e a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a pressão relativa (p/p_0) se aproxima de 1. Isothermas do Tipo III estão relacionadas aos materiais não porosos ou macroporosos, e possuem fracas interações no sistema gás-sólido. As isothermas do Tipo IV são similares às isothermas do Tipo II, entretanto, são característicos de materiais que contém microporos associados aos mesoporos e histerese entre as isothermas de adsorção e dessorção atribuída a sua mesoporosidade. Isothermas do Tipo V, correspondentes aos materiais mesoporosos, diferenciam-se das isothermas do tipo III devido ao fenômeno de histerese (GREGG & SING, 1982; CONDON, 2006).

Segundo a IUPAC (1972) os poros são caracterizados pelos seus diâmetros, em que os microporos são identificados quando possuem diâmetro inferior a 2 nm, aqueles com diâmetro entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos e os que possuem diâmetro maior que 50 nm são chamados de macroporos.

O fenômeno da histerese de adsorção/dessorção aparece principalmente na isoterma do Tipo IV e está associado com a condensação capilar em estruturas de mesoporos. Segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) as histereses são classificadas, de modo geral, em quatro tipos conforme ilustrados na Figura 10 (SING, 1982).

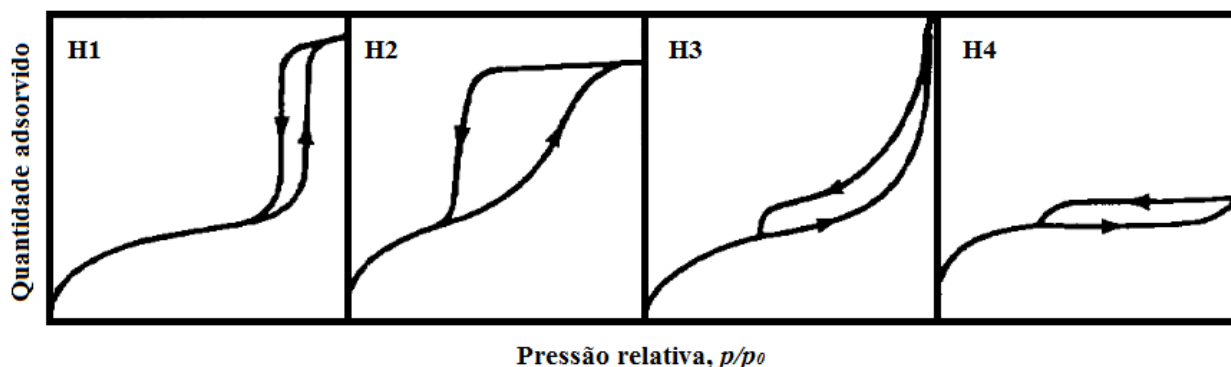


Figura 10: Tipos de histereses (GREGG & SING, 1982).

A histerese do tipo H1 é associada a um adsorvente cuja distribuição dos tamanhos dos poros é estreita e uniforme. Os poros possuem o formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 consiste na histerese mais complexa, pois é atribuído a uma diferença entre o mecanismo de condensação e de evaporação que ocorrem em poros com morfologia irregular do tipo garrafa, ou seja, gargalo estreito e corpo largo. Na histerese do tipo H3, não ocorre a limitação da adsorção com o aumento da pressão relativa (p/p_0). Os poros desta histerese possuem os formatos de cones, cunha e/ou placas paralelas. Tipo H4 parece estar associado com estreitas fendas, como poros, mas, neste caso, é indicativo de microporosidade (SING, 1982; GREGG & SING, 1982).

Existem inúmeros modelos de isotermas de adsorção encontrados na literatura envolvendo soluções aquosas que descrevem a relação entre a quantidade de uma substância adsorvida e da sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio, tornando-se possível avaliar o mecanismo de adsorção. Os modelos comumente conhecidos e utilizados são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (HO *et al.*, 2001; HUSSAIN *et al.*, 2003; FREITAS *et al.*, 2007; PRAUS *et al.*, 2008).

O modelo de Langmuir é considerado o mais simples o qual prevê a existência de uma cobertura homogênea formando uma monocamada de adsorvato na superfície exterior do adsorvente, ou seja, a máxima adsorção possível. Além disso, considera-se que não há interação entre as partículas adsorvidas. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 4 (MOORE, 1976; SHAW, 1992; BENÍTEZ, 2009).

$$\frac{x}{m} = \frac{K_f b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Onde x é a massa de sólido (adsorvato) adsorvida, m é a massa do adsorvente utilizado, C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio, K_f é a constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato e b é uma constante relacionada com a energia de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato.

O modelo de Freundlich é estritamente empírico que pode ser aplicado a sistemas heterogêneos. A concentração de adsorvente é uma função potencial da concentração do

adsorvato. Em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich, a adsorção ocorre com a formação de multicamadas. A capacidade de adsorção x/m é dada pela Equação 5 a seguir:

$$\frac{x}{m} = k C_g^{1/n}, \quad n < 1 \quad (5)$$

Onde k e n são constantes de Freundlich que estão relacionadas à capacidade e intensidade da adsorção, respectivamente. O expoente $1/n$ é adimensional e tem valor menor do que um.

2.3 Nanocompósito Prata-Argila

A argila montmorilonita, com sua estrutura lamelar, tem sido utilizada para a síntese de nanopartículas de materiais e biomateriais devido à sua capacidade de inchamento e de troca catiônica no espaço interlamelar que determina a propriedade mais interessante da montmorilonita, a sua capacidade de adsorção. O seu espaçamento interlamelar serve como um nanoreator para o controle dos tamanhos das partículas de prata, evitando assim, a aglomeração das nanopartículas e garantindo a melhor dispersão na superfície do material (KRISHNA *et al.*, 2001; DARROUDI *et al.*, 2009; PRAUS *et al.*, 2009).

Os nanocompósitos prata-argila são considerados novos materiais funcionais inorgânicos com alta durabilidade utilizados como agentes antimicrobianos e antifúngicos. Os nanocompósitos são derivados da argila montmorilonita via troca catiônica dos cátions de sódio (presentes nas galerias) por cátions de prata (OYA *et al.*, 1991).

A redução dos cátions metálicos inicia o crescimento das nanopartículas preferencialmente na superfície da argila mineral, uma vez que o espaçamento interlamelar limita o crescimento das partículas (PATAKFALVI *et al.*, 2003; PRAUS *et al.*, 2008; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2008). Uma modelagem molecular foi utilizada para descrever a adesão das nanopartículas de prata, obtidas por redução térmica a 80°C, na superfície e entre as camadas da montmorilonita. Observou-se que a estrutura da argila mineral com plano (001) se mantém rígida e não sofre deformações significantes. As nanopartículas formadas possuem o formato prismático, com os planos cristalográficos (100), (110) e (111) e seu crescimento é delimitado pelo espaçamento interlamelar, portanto, os diâmetros são inferiores a 3,3 nm (TOKARSKÝ *et al.*, 2010)

O espaçamento basal pode ser expandido para a síntese do diâmetro necessário de nanopartículas. A argila montmorilonita intercalada com sufóxido dimetil aumentou o seu espaçamento basal original de 0,72 nm para 1,12 nm, diminuindo assim a capacidade de inchamento, tornando-a hidrofóbica. A argila foi suspensa numa solução aquosa de AgNO₃ e, após a adsorção de Ag⁺, os íons foram reduzidos com NaBH₄. O espaçamento interlamelar limitou o crescimento das partículas nos diâmetros na faixa 3,8 - 4,2 nm, contudo, as partículas maiores com diâmetros de 5,6 - 10,5 nm foram formadas na superfície externa. O diâmetro das partículas preparadas são dependentes da concentração inicial da solução de AgNO₃, pois quanto maior a concentração, maior será a probabilidade da formação de aglomerados na superfície da argila e pode ocorrer modificação na estrutura cristalográfica cúbica de face centrada na reflexão (111) (PATAKFALVI *et al.*, 2003).

MAGAÑA *et al.* (2008) testaram a propriedade antimicrobiana da argila montmorilonita modificada com prata na inibição do crescimento da bactéria *Escherichia coli*. A montmorilonita foi submetida a diferentes tratamentos: (a) a calcinação a 550°C durante 3 horas e (b) a trituração durante 300 s. Em seguida, as amostras foram carregadas

com prata por troca catiônica. As argilas modificadas com prata apresentaram inibição sobre o crescimento de *E. coli*, medido pelo teste de halo de inibição e os testes de concentração mínima de inibição (CMI), enquanto que as amostras naturais, calcinado e moído, não apresentaram atividade bactericida. Comprovaram que a amostra moída apresentou a maior concentração de Ag^+ e exigiu a menor CMI de 1 mg para inibir o crescimento de *E. coli*, embora a amostra calcinada (CMI = 2,5 mg) tenha mostrado uma maior zona de inibição no disco de teste de suscetibilidade. Este comportamento indica que o desempenho bactericida é afetado pela disponibilidade da prata em contato com as bactérias.

VALÁSKOVÁ *et al.* (2010) testaram o nanocompósito contendo partículas de prata com diâmetros de 40 - 50 nm via concentração mínima de inibição (CMI) e utilizaram as seguintes bactérias: Gram-negativa *Klebsiella pneumoniae* e *Pseudomonas aeruginosa*; Gram-positiva *Enterococcus faecalis* e *Staphylococcus aureus*. Obtiveram como resultado uma ação inibitória satisfatória contra as Gram-negativas. O crescimento da bactéria foi inibida após 120 h com CMI igual a $0,11 \text{ mgL}^{-1}$. No caso das Gram-positivas, foi observado ação antimicrobiana para CMI igual a $0,57 \text{ mgL}^{-1}$ após de 4-5 h e mantido sob efeito bactericida por 6 dias.

As atividades bactericidas e fungicidas dos nanocompósitos produzidos com a argila montmorilonita impregnada com prata, cobre e zinco, Ag-MMT, Cu-MMT e Zn-MMT, foram investigadas. O efeito bactericida na bactéria *Escherichia coli* decresceu na ordem: Ag-MMT > Cu-MMT > Zn-MMT. Os íons metálicos livres eram ativos de maneira similar. A inibição do crescimento de *Pycnoporus cinnabarinus* diminuiu na ordem Zn-MMT > Cu-MMT > Ag-MMT e do *Pleurotus ostreatus* como Cu-MMT > Zn-MMT > Ag-MMT, no entanto, os íons metálicos livres inibiram o crescimento dos fungos na mesma ordem. Os efeitos bactericidas e antifúngicos foram atribuídos às interações dos íons metálicos liberados da estrutura da montmorilonita e interagindo com as bactérias e fungos. Os íons de prata mostraram-se mais eficazes contra a *E. coli* pelas suas susceptíveis reações com os grupos tiol no citoplasma do microorganismo. Como montmorilonita absorve os íons de metais pesados podem, portanto, atuar como transportador destes cátions em várias aplicações (MALACHOVÁ *et al.*, 2011).

COSTA *et al.* (2011) utilizaram nanocompósito prata-montmorilonita como compostos antimicrobianos ativos para melhorar a vida de prateleira de produtos frescos. A qualidade microbiológica foi determinada através do monitoramento dos principais microorganismos de deterioração (bactérias mesofílicas e psicrotólicas, coliformes, bactérias ácidas lácticas e leveduras). As saladas de kiwi e abacaxi foram preparadas e empacotadas utilizando caixas de polipropileno, e em seguida, 10, 15 e 20 g de nanocompósito em pó foram deixados no fundo de cada caixa. Concluíram que o nanocompósito Ag-argila foi eficaz em inibir o crescimento microbiano na maior concentração testada de 20 g. Fazendo com que a vida útil de prateleira fosse aumentada em 5 dias. Conseqüentemente, a qualidade sensorial das amostras armazenadas nas embalagens ativadas também foi preservada.

O foco deste trabalho foi produzir nanocompósito prata-argila organofílica para ser futuramente aplicada na indústria em diversos setores. A argila tem tido o papel de preencher os polímeros a fim de melhorar a rigidez e a resistências dos materiais, para melhorar as suas propriedades de barreira, para aumentar a sua resistência ao fogo e de ignição, ou simplesmente para reduzir os custos (LEBARON *et al.*, 1999). Logo, aplicando-se o nanocompósito prata-argila em um polímero, este material irá adquirir a propriedade bactericida, tornando-se ideal principalmente para a indústria têxtil, farmacêutica, alimentícia e de eletrodomésticos de linha branca.

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato lamelar, cátion orgânico e matriz polimérica), e o método de preparação, três tipos principais de compostos podem ser obtidos quando a argila é associada com um polímero (Figura 11). Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas de silicato, uma fase separada composta é obtida (Figura

11a), cujas propriedades permanecem no mesmo intervalo que microcompósitos tradicionais. A estrutura intercalada (Figura 11b) é resultante da inserção de uma única (e às vezes mais de uma) cadeia de polímero estendida entre as camadas de silicato, originando a construção de uma morfologia bem ordenada em multicamadas, sendo estas alternadas entre poliméricas e inorgânicas. Quando as camadas de silicato são completamente e uniformemente dispersas numa matriz de polímero contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida (Figura 11c) (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

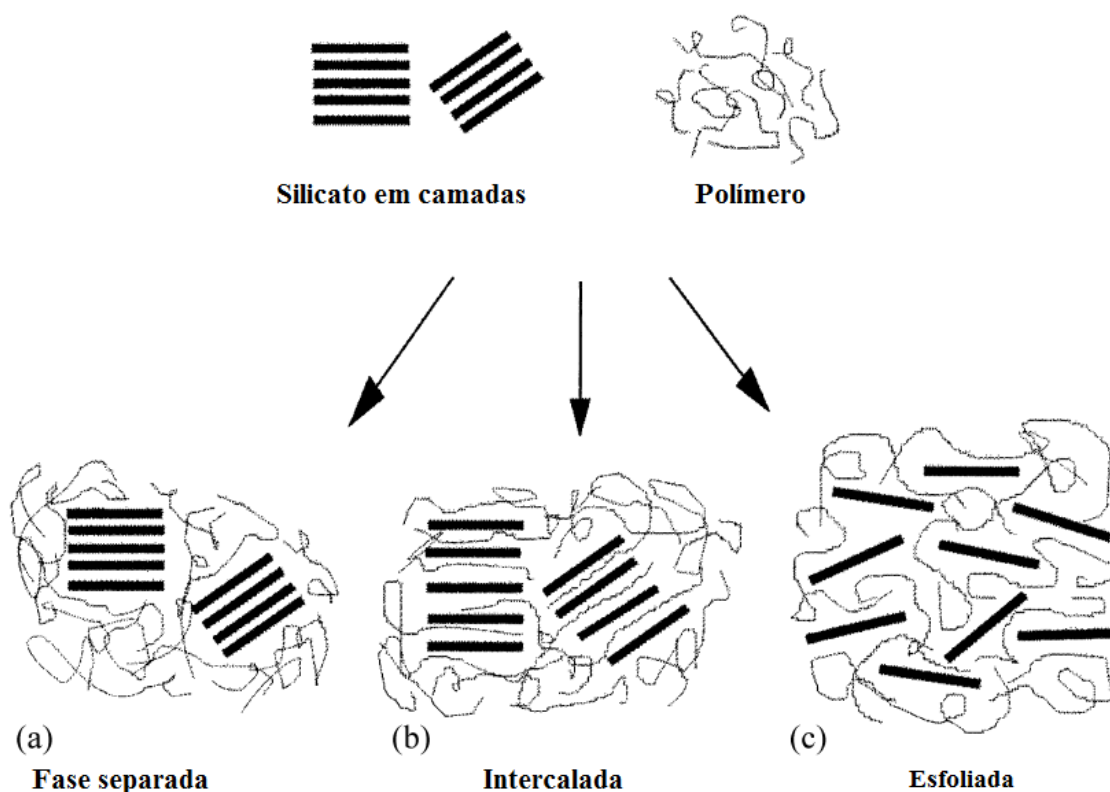


Figura 11: Esquema de diferentes tipos de compostos resultantes da interação de silicatos em camadas e polímeros: (a) microcompósito em fase separada, (b) nanocompósito intercalada e (c) nanocompósito esfoliada (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

As argilas esmectitas organicamente modificadas podem ser agentes de reforço eficazes na síntese do nanocompósitos polímero-argila. Através da inserção de longas cadeias de alquilamônio nas galerias da argila hidrofílica, os espaçamentos basais aumentam e a superfície química da argila é modificada, tornando-se hidrofóbica. Estas galerias recém-ampliadas permitem a intercalação de um monômero ou pré-polímero e, eventualmente a formação de nanocompósitos esfoliadas. (LEBARON *et al.*, 1999).

Os nanocompósitos formados por polímeros e partículas inorgânicas geralmente não apresentam partículas monodispersas (com tamanhos iguais) na sua estrutura, ou seja, as partículas podem estar dispersas individualmente ou como partículas aglomeradas (*clusters*) (CASERI, 2006). Por este motivo, HWANG & MA (2012) utilizaram a montmorilonita organicamente modificada como um agente de dispersão para a imobilização de nanopartículas de prata na fabricação de uma nova classe de nanocompósitos prata/poliacrilonitrila/montmorilonita organofílica. O poliácrlonitrila (PAN) foi adotado como matriz por ser um importante material polimérico utilizado extensivamente na produção de fibras sintéticas. A montmorilonita organofílica foi intercalada com poliácrlonitrila e, em

seguida, reagiu com AgNO_3 . A solução aquosa a 3% de NaBH_4 foi utilizada para reduzir os íons Ag^+ , obtendo o nanocompósito prata/poliacrilonitrila/montmorilonita. A presença de partículas de prata com diâmetro de 50 e 100 nm foi confirmada por difração de raios-X e foram localizadas principalmente entre as camadas da argila. A propriedade bactericida das nanopartículas em solução, a qual foi obtida por imersão filmes do nanocompósito em água destilada, foi avaliada pelo método de halo de inibição. Os resultados revelaram que a solução de nanopartículas de prata foi completamente eficaz contra as bactérias Gram (+) *Staphylococcus aureus*, Gram (-) *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*.

Para aplicação no acondicionamento de alimentos, o nanocompósito prata-montmorilonita obtido a partir da troca catiônica dos íons de sódio pelos íons da prata e reduzidos com irradiação UV, foi incorporado em três matrizes poliméricas (ágar, zeína e poli ϵ -caprolactona). Os nanocompósitos foram testados in vitro com a bactéria *Pseudomonas* spp., isolado do queijo mozzarella estragado, para avaliar a eficiência antimicrobiana. Porém, não foi observado efeito antimicrobiano no nanocompósito contendo zeína e poli ϵ -caprolactona. Entretanto, foi apenas observado a atividade antimicrobiana do nanocompósito contendo ágar hidratado, pois quando há água presente na matriz polimérica ocorre a mobilidade macromolecular permitindo com que as nanopartículas de prata (diâmetro inferior a 40 nm) fiquem ativas e penetrem na parede celular do microorganismo (INCORONATO *et al.*, 2010).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A argila bentonita sódica comercial (Argel CN 35), codificada como MMT, utilizada nesta pesquisa foi fornecida pela filial da BENTONIT UNIÃO NORDESTE S. A. localizada na cidade de São Paulo - SP. Possui a capacidade de troca catiônica (CTC) de 100 meq/100g, coloração creme e granulometria de 200 mesh (0,074 mm).

Os reagentes de grau analítico são provenientes da VETEC QUÍMICA FINA LTDA, sendo estes peróxido de hidrogênio (H_2O_2), modificador orgânico brometo de cetiltrimetil amônio conhecido comercialmente como Cetremide[®] ($C_{19}H_{42}BrN$, sigla em inglês HDTMABr), nitrato de prata ($AgNO_3$), borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e ácido nítrico (HNO_3).

A vidraria utilizada foi rinsada com peróxido de hidrogênio, em seguida foi enxaguada em abundância com água destilada e rinsada com água deionizada. Este procedimento teve como objetivo remover a matéria orgânica presente nas vidrarias que poderia prejudicar o experimento, agindo como redutor dos sais de prata.

Em todas as etapas deste trabalho utilizou-se água deionizada, desde a lavagem das vidrarias até o preparo das soluções.

3.2 Procedimento Experimental

A síntese dos nanocompósitos compreende as seguintes etapas: purificação e modificação da argila, adsorção dos íons de prata, redução da prata e caracterização. O fluxograma do procedimento experimental está apresentado na Figura 12.

O processo de adsorção denominado como “A” compreende em adsorver os íons de prata por troca catiônica na estrutura da argila purificada/organofílica seguida pela redução da prata. O processo de adsorção “B” consiste em preparar uma suspensão coloidal contendo nanopartículas de prata e adicionar a argila purificada/organofílica.

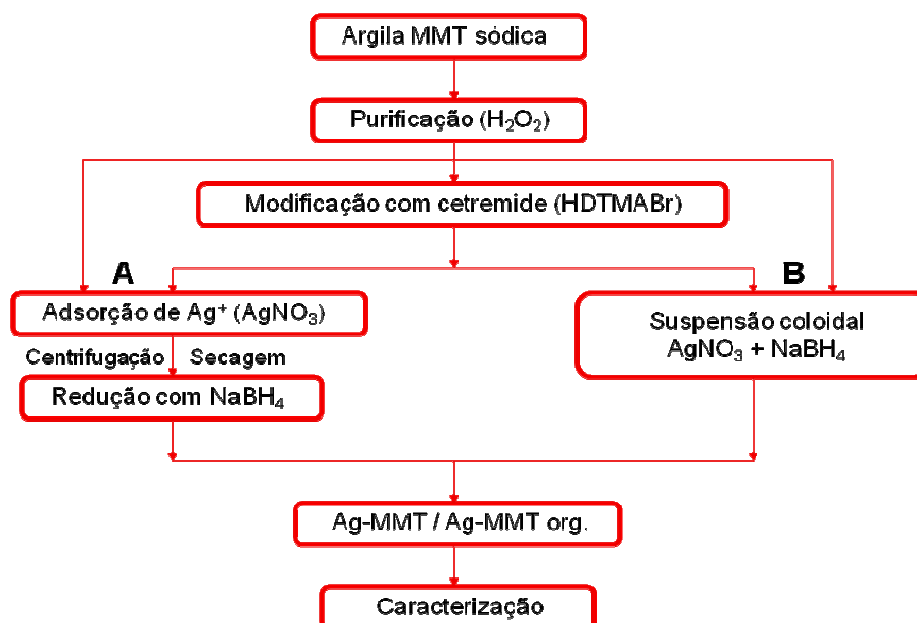


Figura 12: Fluxograma da obtenção das nanopartículas de prata na argila montmorilonita.

Este trabalho, portanto, teve a finalidade de avaliar o comportamento da argila purificada e da organofílica mediante aos dois processos de adsorção na produção de nanocompósitos Ag-argila montmorilonita.

3.2.1 Purificação

O processo de purificação foi adaptado do trabalho de OLPHEN (1977). Utilizando-se a razão de 20 mL de H₂O₂/g de argila seca, a argila foi mantida imersa em peróxido de hidrogênio 30% m/v durante 24 horas para a remoção dos contaminantes orgânicos. O excesso de peróxido foi eliminado através de um aquecimento com banho termostático (LAUDA, modelo RM 6B) a 80 °C. A argila purificada foi mantida em suspensão com 5 L de água deionizada através de uma agitação vigorosa (agitador magnético FISATOM, modelo 753A). Deixou-se a suspensão em repouso e, após a sedimentação, a água foi sifonada. A argila, enfim, foi seca em uma estufa a 60 °C por 24 horas.

3.2.2 Modificação

Segundo BOYD *et al.* (1998), deve-se adicionar uma quantidade de sal quaternário correspondente à capacidade de troca catiônica da argila, pois este sal em excesso pode ser retido pela argila.

Portanto, a modificação consiste no preparo de uma suspensão com 30 g de argila purificada, massa calculada de sal quaternário cetremide e água deionizada, sob agitação vigorosa durante 24 horas. A argila organofílica (MMT organof.) foi filtrada com filtro quantitativo para filtração lenta (VETEC LTDA), lavada duas vezes com 500 mL de água deionizada e seca em uma estufa a 60 °C durante 24 horas, e conservada em frasco âmbar para ser usada posteriormente (COELHO *et al.*, 2001).

3.2.3 Processo de Adsorção A

O processo de adsorção foi realizado em batelada e dentro de uma capela completamente escura para que não ocorra a fotorredução dos íons de prata. Baseado no estudo de PRAUS *et al.* (2008), a massa de 0,2 ($\pm 0,0001$) g de argila purificada/ modificada foi pesada em balança analítica (AND, modelo HR-120) e em seguida adicionada em erlenmeyers de 500 mL contendo 200 mL solução de AgNO₃ nas concentrações de 0,005 M, 0,01M, 0,02 M, 0,05 M e 0,1 M. Os erlenmeyers foram fechados e postos em um shaker (agitador FALC) a 130 rpm em temperatura ambiente durante 24 horas. As suspensões foram, então, centrifugadas (Hettiche Zentrifugen – EBA 12) por 20 minutos a 5000 min⁻¹ e filtrada a vácuo (bomba Marconi, modelo MA 058) através do filtro de fibra de vidro de 1,2 µm (Whatman). A argila foi gradualmente seca a 50 °C por 24 horas. A argila montmorilonita purificada e organofílica contendo íons de prata foram rotuladas de Ag⁺-MMT purif. e Ag⁺-MMT organof., respectivamente.

Trabalhou-se com diferentes concentrações de solução de AgNO₃ unicamente para avaliar o comportamento da estrutura e da superfície das argilas mediante a esta variação.

O teor de prata presente nos sobrenadantes e nas argilas foi determinado por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.4 Redução dos Íons de Prata com Borohidreto de Sódio

Adotando uma concentração ideal após a avaliação dos resultados obtidos no procedimento anterior, os íons de prata presentes nas amostras Ag^+ -MMT purif. e Ag^+ -MMT organof. foram reduzidos com borohidreto de sódio para obter a argila montmorilonita impregnada com prata metálica nanométrica (Ag-MMT purif. e Ag-MMT organof.). As soluções de NaBH_4 nas concentrações de 0,001 M, 0,005 M e 0,01 M, preparadas minutos antes de sua utilização, foram adicionadas em erlenmeyers de 250 mL contendo Ag^+ -MMT purif./organof. sob agitação contínua durante alguns minutos. Após redução, Ag-MMT purif./organof. foram filtrados a vácuo (Whatman) e lavados várias vezes com água deionizada para remoção dos íons Ag^+ residuais. Os sobrenadantes residuais foram analisados por espectrometria no UV-VIS (PATAKFALVI *et al.*, 2003; PRAUS *et al.*, 2008; PRAUS *et al.*, 2009).

3.2.5 Processo de Adsorção B

A suspensão coloidal de nanopartículas de prata foi preparada a partir da adição de 100 mL de solução de borohidreto de sódio 0,02 M em um erlenmeyer de 250 ml. Em seguida, a solução de AgNO_3 0,01 M contida em uma bureta foi gotejada na velocidade de cerca de 1 gota/s sob forte agitação magnética. O procedimento pode ser observado na Figura 13.

A solução tornou-se amarelo-esverdeada após a adição de 0,8 mL de solução de nitrato de prata. Segundo SOLOMON *et al.* (2007), a concentração do redutor é um fator fundamental na estabilidade do colóide, logo, comprovaram que a concentração da solução de NaBH_4 deve ser o dobro da concentração da solução de AgNO_3 ($\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3 = 2$).

Após o preparo da suspensão coloidal, 0,2 g de argila purificada/modificada foi adicionada sob agitação vigorosa durante 1 hora e 24 horas. A suspensão foi filtrada para a remoção da argila e analisada com espectrofotômetro de absorção no UV-VIS.



Figura 13: Preparo do colóide de nanopartículas de prata.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared - FTIR*)

Espectroscopia no infravermelho é já durante décadas um método frequentemente utilizado para investigar as ligações e composição química, além de fornecer informações a respeito das alterações estruturais que ocorrem em consequência de modificações nas argilas minerais (MADEJOVÀ, 2003).

Esta análise foi executada no Departamento de Química/PPGQO/UFRRJ, onde os espectros no infravermelho das amostras dispersas em KBr (brometo de potássio) e prensadas em discos foram registrados no espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Spectrum 100 (*FT-IR Spectrometer*). Utilizaram-se os comprimentos de onda de 400 - 4000 cm^{-1} para analisar as estruturas das argilas.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X possibilita a classificação dos minerais presentes em materiais cerâmicos baseado nas considerações cristalográficas estruturais a partir da distância interplanar basal de cada argilomineral. Entretanto, a difração de raios-X pode ser utilizada também para identificar as fases cristalinas formadas devido a tratamentos químicos simples que ocasionam a expansão do espaçamento basal (SANTOS, 1989).

Os difratogramas foram realizados no Laboratório do Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ. As medidas de DRX foram conduzidas a temperatura ambiente, em um equipamento Rigatu Miniflex utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, operando a tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, no intervalo de $0,02^\circ$, com varredura de $2-30^\circ$ para as argilas e $2-55^\circ$ para as argilas com prata adsorvida, e tempo de aquisição de 1 segundo.

O espaçamento basal (d_{001}) foi calculado a partir da Lei de Bragg (Equação 6). Onde d_{001} é o espaçamento basal (nm), θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda (0,15418 nm) e n é a ordem de difração igual à unidade (SANTOS, 1989).

$$n\lambda = 2d_{001}\text{sen}\theta \quad (6)$$

O tamanho médio do cristalito de prata, D , foi calculado utilizando a Equação de Scherrer (LANGFORD & WILSON, 1978; PATAKALVI, 2003).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Tomando-se o pico referente à reflexão da prata no plano cristalográfico (111), a constante k foi atribuída o valor igual à unidade, admitindo que os cristalitos possuam a forma esférica. O parâmetro β , corresponde a medida da largura de um pico de difração no ponto 2θ onde a intensidade cai para a metade (FWHM - *full width at half maximum*), determinado a partir da Equação 8 abaixo:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{amostra}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2} \quad (8)$$

Para a obtenção do $\beta_{\text{instrumental}}$ foi realizada uma análise de difração de raios-X do padrão monocristalino óxido de cério (SIGMA-ALDRICH®). A partir do difratograma apresentado na Figura 14 foi obtido o valor do FWHM com o auxílio do software Origin® Pro 8.5 utilizando o programa Peakfit e aplicando a função Voigt.

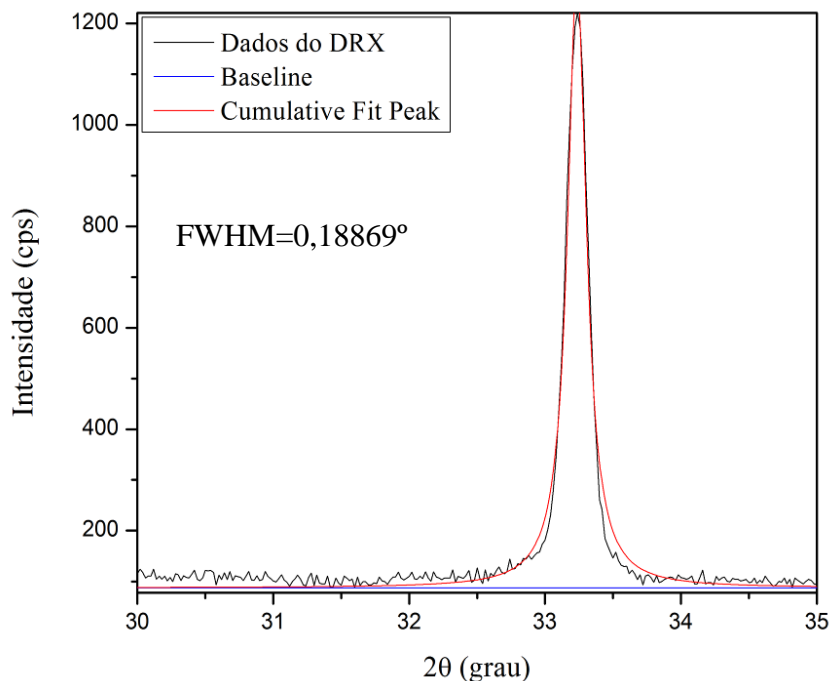


Figura 14: Curva de difração do padrão óxido de cério utilizando o software Origin® Pro 8.5 e aplicando a função Voigt.

3.3.3 Determinação da Área Específica, Tamanho e Volume Total de Poros

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Heterogênea do DEQ/IT/UFRRJ com um *Micromeritics ASAP 2020 Nitrogen Adsorption System (Micromeritics Instrument Corporation)*. A condição de pré-tratamento a vácuo das argilas ocorreu 80°C durante 90 minutos, para eliminação de gases e vapores adsorvidos na superfície. A partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas foram determinadas as áreas superficiais dos mesoporos utilizando o método de análise Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a partir do método proposto por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) avaliou-se os volumes e os tamanhos dos mesoporos. Determinou-se a microporosidade das argilas através do método t-plot calculando as áreas dos microporos e os volumes dos microporos.

3.3.4 Teste de Inchamento de Foster

O teste para determinar os inchamentos das argilas consistiu em adicionar 1,0 g de argila passada na peneira malha ABNT #200 (0,074 mm), purificada e organofílica, em pequenas porções, em 100 mL de água deionizada contida em proveta graduada de 100 mL. Cada porção foi de 0,10 - 0,15 g do material em intervalos de 5 minutos até que toda a amostra tenha sido adicionada. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o seu inchamento em unidade de mL g⁻¹ (FOSTER, 1953).

3.3.5 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (AAS)

A espectrometria de absorção atômica teve como objetivo quantificar o teor de prata adsorvida na argila e nos sobrenadantes resultantes do processo de adsorção dos íons de prata. Esta análise foi executada num espectrofotômetro de absorção atômica em chama de simples feixe (CG AA 7000 SBC) no Departamento de Química/PPGQO/UFRRJ, utilizando-se a técnica de atomização em chama ar-acetileno e microinjeção como mostrado na Figura 15. Foi utilizada uma lâmpada de catodo oco de prata operando a 4 mA. Os principais parâmetros operacionais e a calibração do equipamento foram otimizados pela leitura de soluções preparadas a partir de um padrão prata 1000 ppm em ácido nítrico a 5 % para AAS (VETEC LTDA). As condições otimizadas foram: comprimento de onda de 338 nm, taxa de aspiração de 5 mL min⁻¹, tempo de integração de 1 segundo e ganho da válvula fotoamplificadora de 464 V. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

O teor de prata nas argilas, organofílica e purificada, foi determinado a partir da dissolução das amostras em solução de ácido nítrico com a finalidade de decompor o material e expor em solução a prata adsorvida, subsequentemente, analisá-la.

Na quantificação da prata nos sobrenadantes foi necessário diluí-los, pois utilizou-se altas concentrações de soluções de AgNO₃ neste estudo.



Figura 15: Sistema de microinjeção acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica.

3.3.6 Espectrometria de absorção no UV-VIS

Os espectros de absorção no UV-VIS foram realizados no Laboratório de Processos de Separação do DEQ/IT/UFRRJ e medidos com um espectrofotômetro (BEL Photonics 1105). Todos os espectros foram registrados utilizando comprimentos de onda na faixa de 320 a 600 nm e cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As cubetas foram preenchidas com os sobrenadantes resultantes do processo de redução e registrados contra água deionizada.

3.3.7 Teste de Atividade Antimicrobiana

Para o estudo da atividade antimicrobiana das amostras, baseado no trabalho de MALACHOVÁ *et al.* (2009), foi utilizado um microorganismo patogênico Gram negativo *Escherichia coli* (*E.coli*) obtida da coleção de microorganismos do Laboratório de Microbiologia do DTA/IT/UFRRJ.

O microorganismo *E.coli* foi escolhido para ser utilizado neste trabalho pelo fato de estar comumente presente em água ou alimentos que estejam contaminados por coliformes fecais. A *E. coli* está entre as principais causas de doença como: gastroenterites (por toxinfecção alimentar), infecção do tracto urinário, colecistite (inflamação da vesícula biliar), apendicite, peritonite (inflamação do peritônio), meningite, infecções de feridas e septicemia (MACLER & MERKLE, 2000; MURRAY, 2010).

Para o preparo de suspensão do inóculo (*E. coli*), foram realizadas três transferências da cultura estoque congelada, no caldo Sasoy por 25 horas a 36 °C.

A suspensão bacteriana foi diluída com água peptonada até a turbidez atingir uma absorvância entre 0,1 - 0,2, no espectrofotômetro no UV-VIS, em $\lambda = 580$ nm, o que corresponde a concentrações de 10^9 UFC mL⁻¹.

Porções de 10 mg de argila MMT purificada, MMT organofílica e nanocompósitos obtidos pelo processo de adsorção A, Ag-MMT purificada e Ag-MMT organofílica, foram expostas a radiação UV durante 30 minutos para assegurar a esterilização. Em seguida foram adicionadas em erlemeyers de 250 mL, contendo caldo de triptona soja estéril (180 mL), inoculado com 0,2 mL da suspensão de *E. coli* de aproximadamente 10^6 UFC mL⁻¹.

As amostras foram agitadas a 150 rpm durante 24 horas com a temperatura controlada a 30 °C. Após a incubação, foi feito o plaqueamento em Agar triptona soja. As placas foram, então, incubadas a 36 °C por 24 horas para contagem. As análises foram realizadas em duplicata.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Argila Purificada e Organofílica

Neste item são apresentados os resultados referentes à caracterização necessária da argila após o processo de purificação e modificação com o sal quaternário de amônio. Portanto, foram avaliados os resultados apresentados pelos espectros no infravermelho (FTIR), pelos difratogramas (DRX) e pelas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio fornecendo as áreas superficiais específicas e os volumes dos poros.

4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A etapa de purificação tem como objetivo remover a matéria orgânica presente na argila. Segundo SANTOS (1989), a matéria orgânica está contida nas argilas e solos na forma de ácidos úmico e fúlvico, podendo influenciar na capacidade de troca catiônica da argila, pois desempenha o papel como colóide protetor das partículas de argilominerais e possui elevada capacidade de troca catiônica de até 300 meq por 100 g.

Os espectros no infravermelho das argilas comercial, purificada e organofilizada com cetremide estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

Todas as amostras de argila montmorilonita apresentam bandas na região aproximadamente de 3631 cm^{-1} e 3449 cm^{-1} , pois são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural OH e referente à água adsorvida, respectivamente. As bandas referentes à estrutura da argila, em todas as amostras, são observadas na região 1043 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento da camada tetraédrica Si-O, enquanto as bandas 845 cm^{-1} e 523 cm^{-1} são relacionadas às vibrações angulares Si-O-Al (camadas octaédricas do aluminossilicato) e 464 cm^{-1} às vibrações angulares Si-O-Si (MADEJOVÁ *et al.*, 2002; PAIVA *et al.*, 2008).

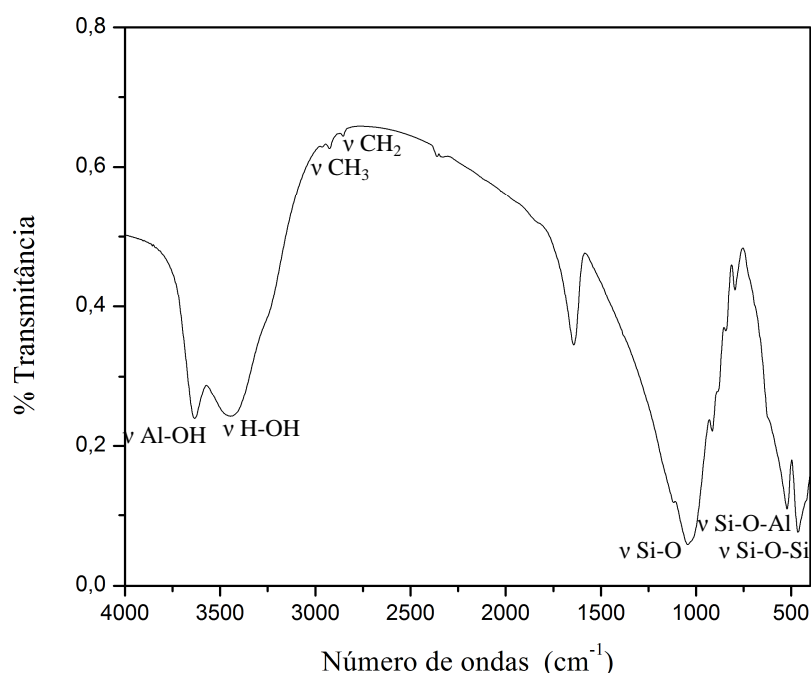


Figura 16: Espectro no infravermelho da argila MMT comercial.

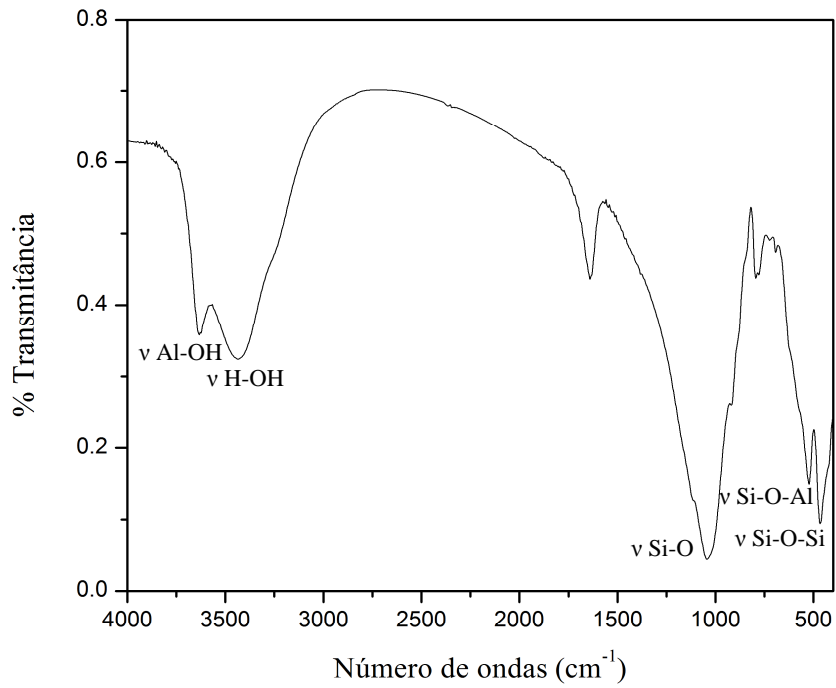


Figura 17: Espectro no infravermelho da argila MMT purificada.

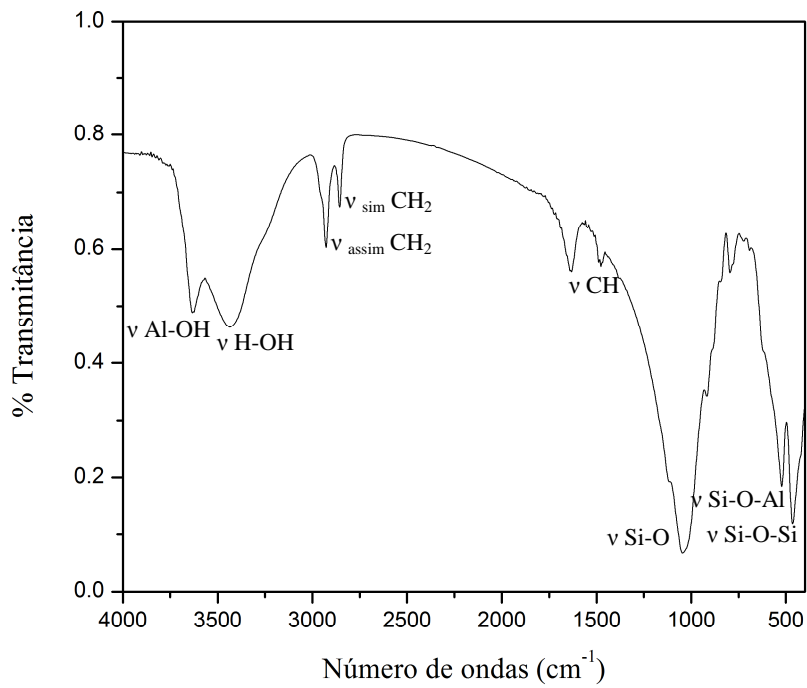


Figura 18: Espectro no infravermelho da argila MMT organofílica.

Na Figura 17 observa-se o desaparecimento das bandas associadas aos estiramentos dos grupos CH_3 e CH_2 referentes à matéria orgânica, 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , uma vez apresentadas no espectro da argila comercial. A presença do sal quaternário na argila organofílica (Figura 18) foi indicada através do surgimento de duas bandas intensas em 2930 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} que são correspondentes aos modos vibracionais do grupo CH_2 assimétrico e simétrico, respectivamente, e houve também a formação de uma banda em 1475 cm^{-1} referente à deformação assimétrica do grupo CH (HONGPING *et al.*, 2004; PAIVA *et al.*, 2008; LEITE *et al.*, 2008).

Portanto, ficou evidenciado que os processos adotados de purificação e modificação da argila comercial foram bem sucedidos.

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X é voltada para a identificação dos principais grupos de argilominerais com base nos espaçamentos basais e considerações cristalográficas estruturais (SOUZA, 1986). Os difratogramas apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 mostram que o argilomineral montmorilonita é o principal constituinte das argilas, e que possui também argilominerais considerados como acessórios neste caso, a caulinita (C) e o quartzo (Q). O processo de purificação resultou no aumento do espaçamento basal após a remoção da matéria orgânica. Outra constatação foi a remoção da caulinita.

Na Tabela 3 são observados os valores dos espaçamentos basais $d_{(001)}$, de cada amostra, calculados através da Lei de Bragg (Equação 6).

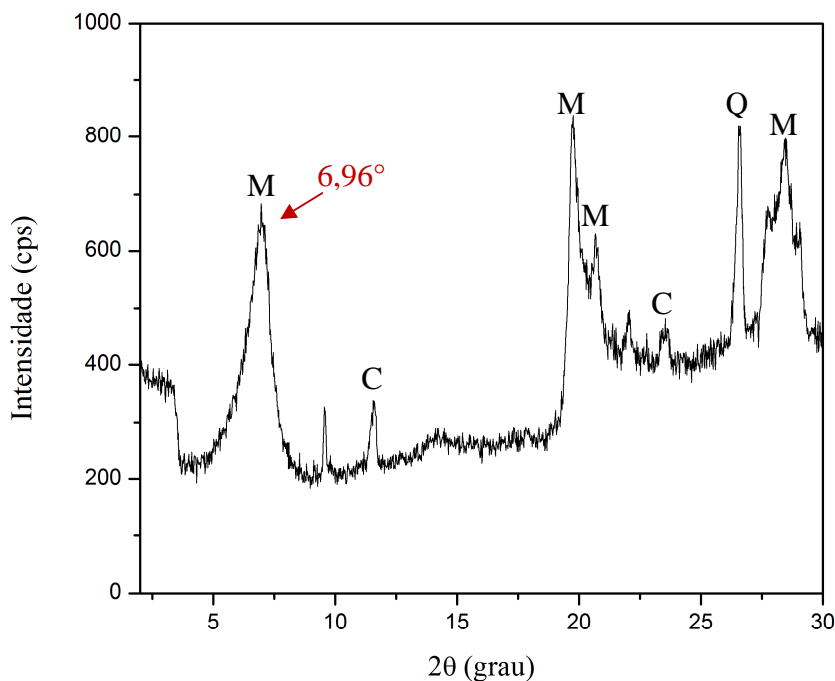


Figura 19: Difratograma de raios-X da argila MMT comercial.

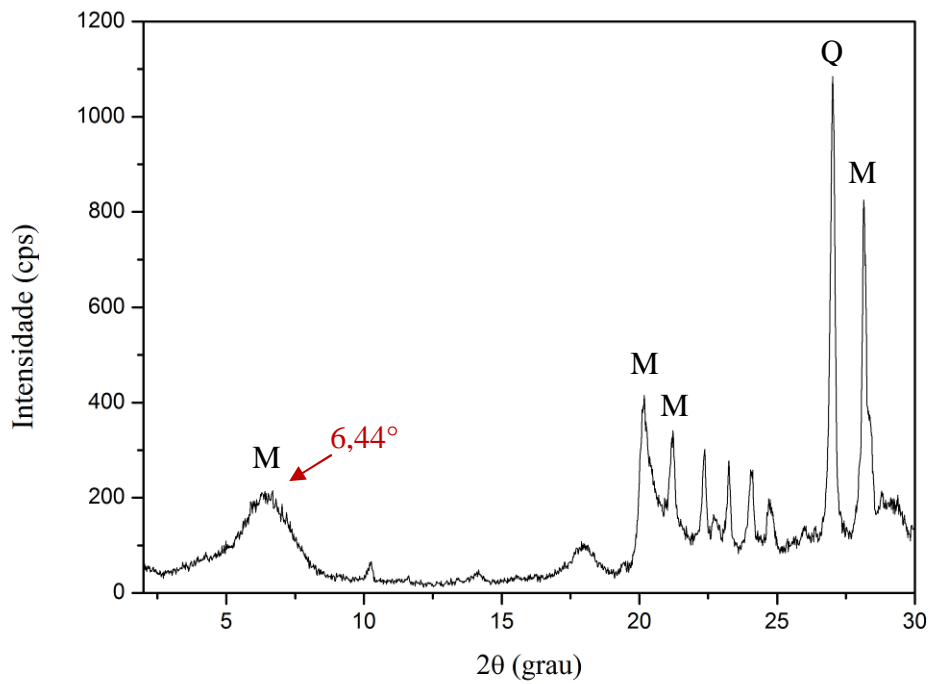


Figura 20: Difratoograma de raios-X da argila MMT purificada.

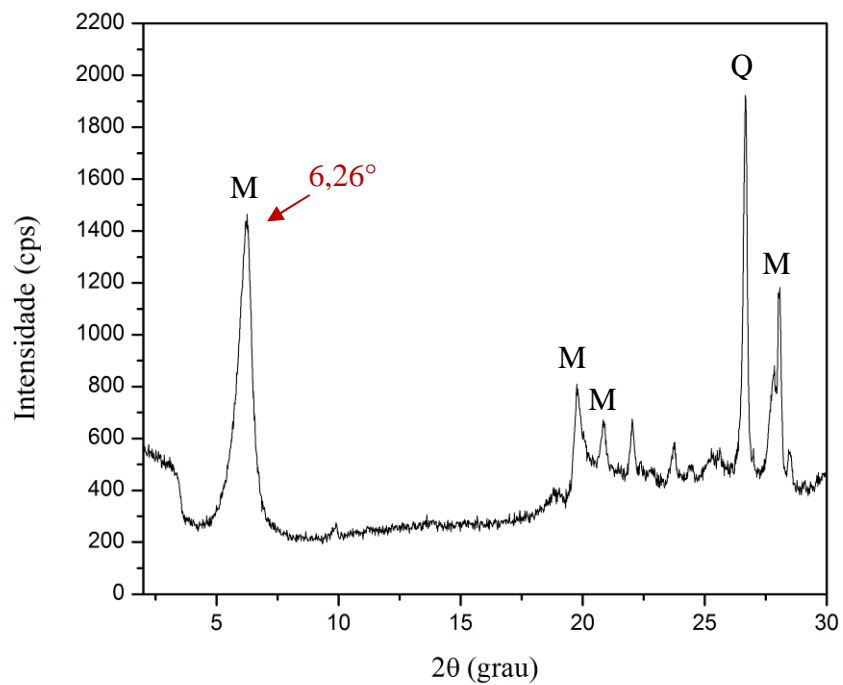


Figura 21: Difratoograma de raios-X da argila MMT organofílica.

A modificação consistiu na substituição dos íons trocáveis presentes nas galerias da argila pelo cátion orgânico HDTMA⁺, cetremide, tendo como finalidade expandir o espaçamento basal da argila. Logo, foi obtida uma diferenciação satisfatória no espaçamento basal da argila organofílica (1,41 nm) quando comparada com a argila comercial (1,27 nm).

Tabela 3: Espaçamentos basais.

Amostra	2θ	d₀₀₁ (nm)
MMT comercial	6,96	1,27
MMT purif.	6,44	1,36
MMT organof.	6,26	1,41

4.1.3 Determinação da Área Específica, Tamanho e Volume Total de Poros

A Tabela 4 apresenta áreas específicas dos mesoporos determinadas pelo método BET e, os volumes e os tamanhos de mesoporos obtidos pelo método BJH para a argila comercial, purificada e organofílica. Os volumes e as áreas específicas de microporos calculados pelo método t-plot também podem ser vistos na Tabela 4.

A propriedade textural da argila purificada, quando comparada com a argila comercial, apresentou um aumento na área específica dos microporos e mesoporos, assim como no volume dos microporos. Entretanto, houve a redução do volume e tamanho dos poros.

O processo de organofilização resultou na redução da área específica e no volume dos mesoporos. Porém, houve o aumento da área específica referente aos microporos. Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos no estudo de YILMAZ & YAPAR (2004), onde os autores concluíram que os agregados dos sais quaternários de amônio impedem a entrada de moléculas de nitrogênio no material, fazendo com que as áreas específicas sejam reduzidas ou não possam ser determinadas.

Tabela 4: Propriedades texturais das argilas.

Amostra	Área específica mesoporos (BET)	Área específica microporos (t-plot)	Volume de microporos (t-plot)	Volume de mesoporos (BJH dessorção)	Diâmetro médio de poros (BJH dessorção)
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm
MMT comercial	21	5	0,003	0,66	62
MMT purificada	39	13	0,006	0,35	18
MMT organofílica	15	16	0	0,099	16

As histereses de adsorção/dessorção de nitrogênio em argila comercial, purificada e organofílica estão ilustradas nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.

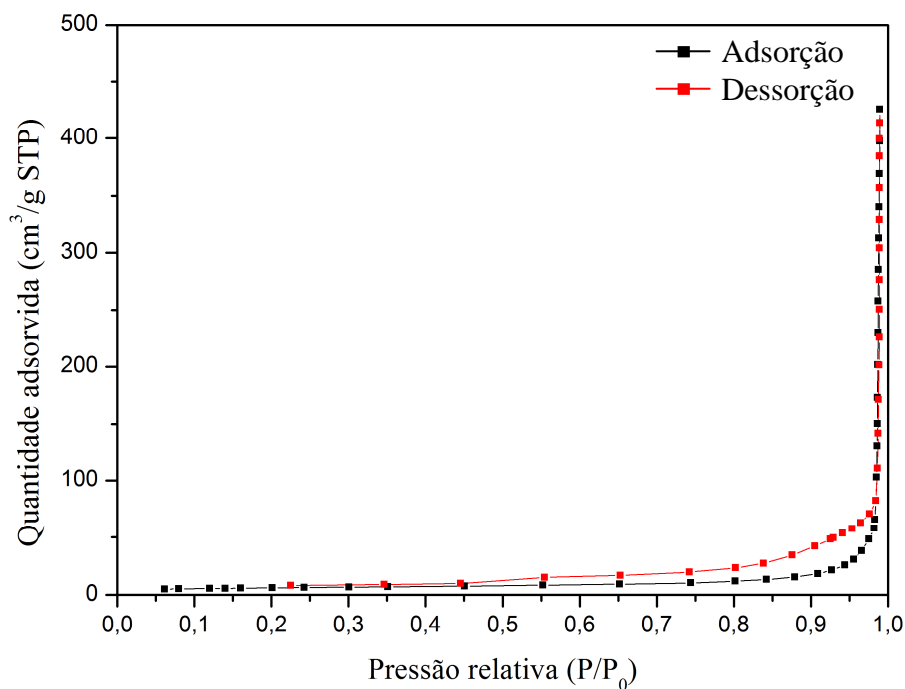


Figura 22: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila comercial.

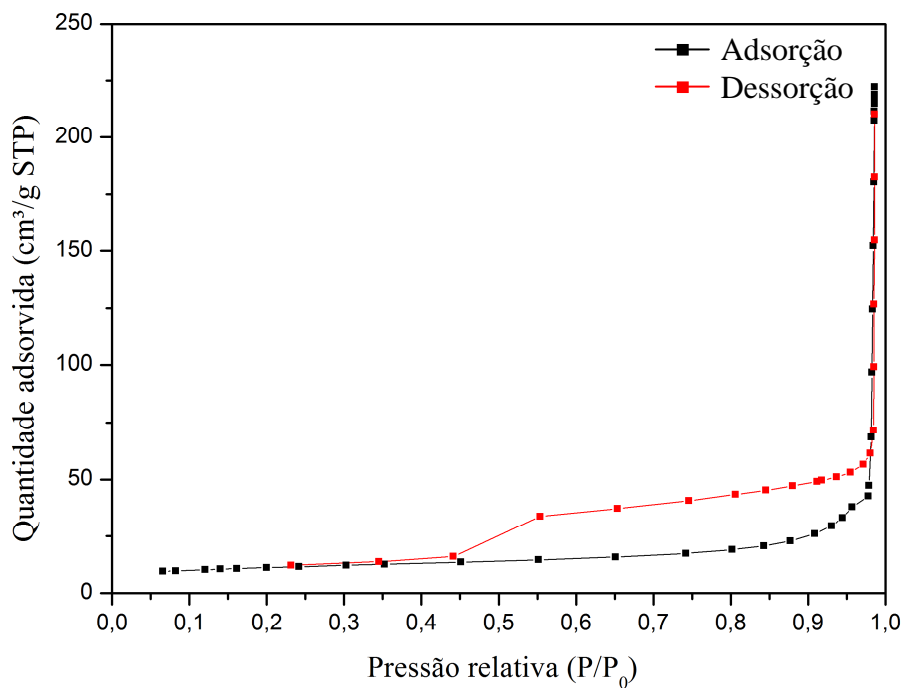


Figura 23: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila purificada.

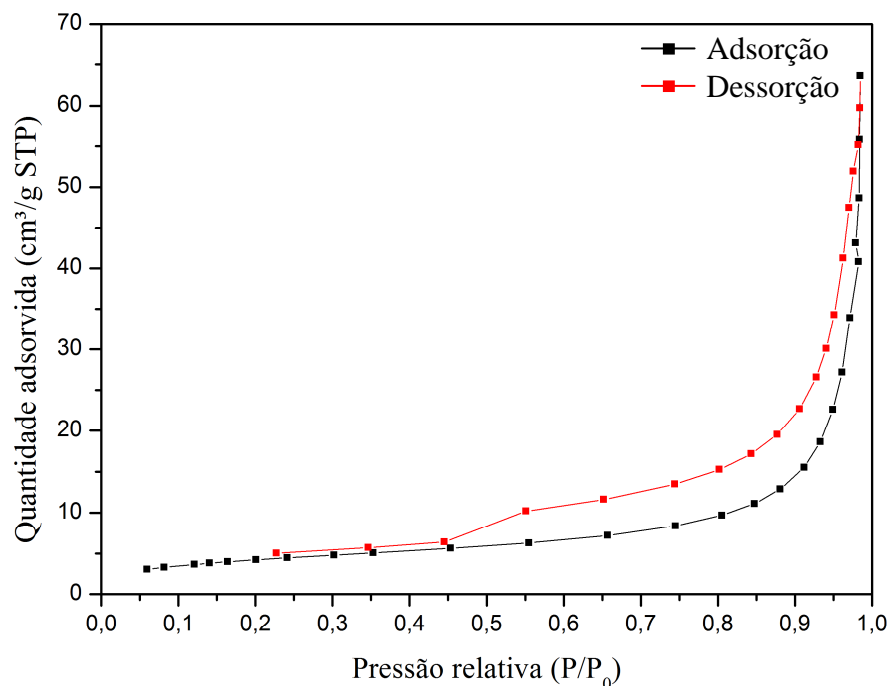


Figura 24: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em argila organofílica.

As amostras apresentaram isoterma do tipo IV, que está associada à mesoporosidade do material. De acordo com as histereses do tipo H4, apresentadas na argila comercial e purificada, foi possível identificar que seus poros possuem o formato de fenda, ou seja, os poros são estreitos e compridos. Após o processo de modificação, a argila organofílica apresentou a histerese do tipo H3 referente aos poros no formato cunha, cone e/ou placas paralelas (SING, 1982; GREGG & SING, 1982).

4.1.4 Teste de Inchamento de Foster

De acordo com PAIVA *et al.* (2008), a expansão da bentonita é função do cátion de troca predominante entre as camadas. No caso do sódio, a argila quando imersa em água pode aumentar até 20 vezes o volume da argila seca. Portanto, este procedimento teve como objetivo discriminar a argila hidrofílica (montmorilonita sódica) e a argila organofílica hidrofóbica dispersando-as em água. Nas Figuras 25 e 26 está ilustrado o teste de Foster com seus respectivos inchamentos.

Logo, comprovou-se a hidrofobicidade da argila organofílica tratada com sal quartenário de amônio, onde o sódio foi substituído pelos cátions quaternários de alquilamônio, fazendo com que a argila não apresentasse inchamento ou dispersabilidade em contato com a água.

A argila purificada apresentou um alto inchamento (10 mL g⁻¹) uma vez que os cátions trocáveis foram hidratados e se organizaram num plano entre as camadas da argila levando ao aumento significativo do espaçamento basal (SANTOS, 1989).

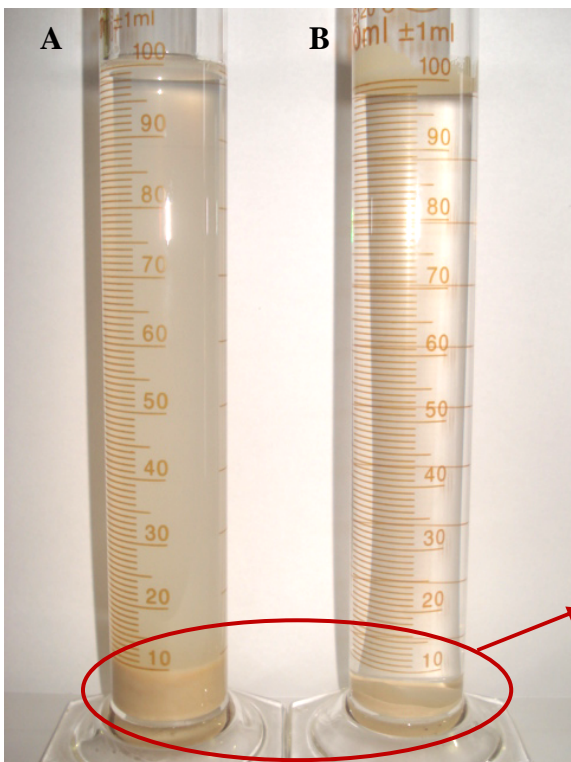


Figura 25: Teste de Foster: a) MMT purificada e b) MMT organofílica.

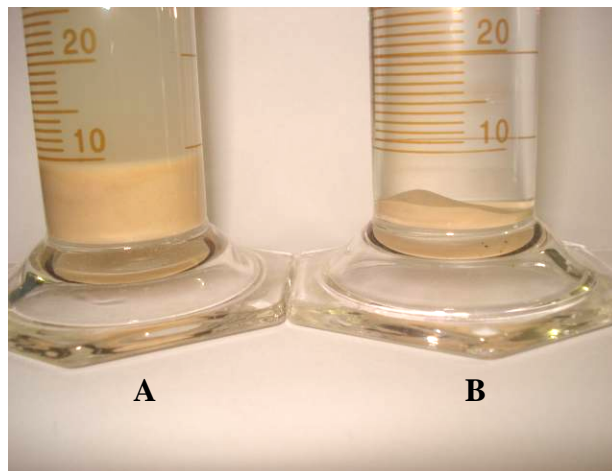


Figura 26: Medição do teste de Foster: a) MMT purificada e b) MMT organofílica.

4.2 Adsorção dos Íons de Prata

A curva de resposta foi utilizada para determinação das concentrações dos íons de prata (Ag^+) presentes nos sobrenadantes e nas amostras. Na Tabela 5 são apresentados os dados referentes aos sinais analíticos medidos das soluções de referência preparadas.

Tabela 5: Concentrações de Ag^+ nas soluções padrão e suas respectivas absorvâncias.

Referência ($\mu\text{L mL}^{-1}$)	Absorvância			Média
1	0,087	0,091	0,089	0,089
2	0,174	0,177	0,179	0,177
5	0,450	0,463	0,445	0,453
8	0,726	0,730	0,730	0,729
10	0,900	0,913	0,910	0,908

A partir dos dados apresentados na Tabela 5, foi construída a curva de resposta Concentração padrão *versus* Absorvância (Figura 27).

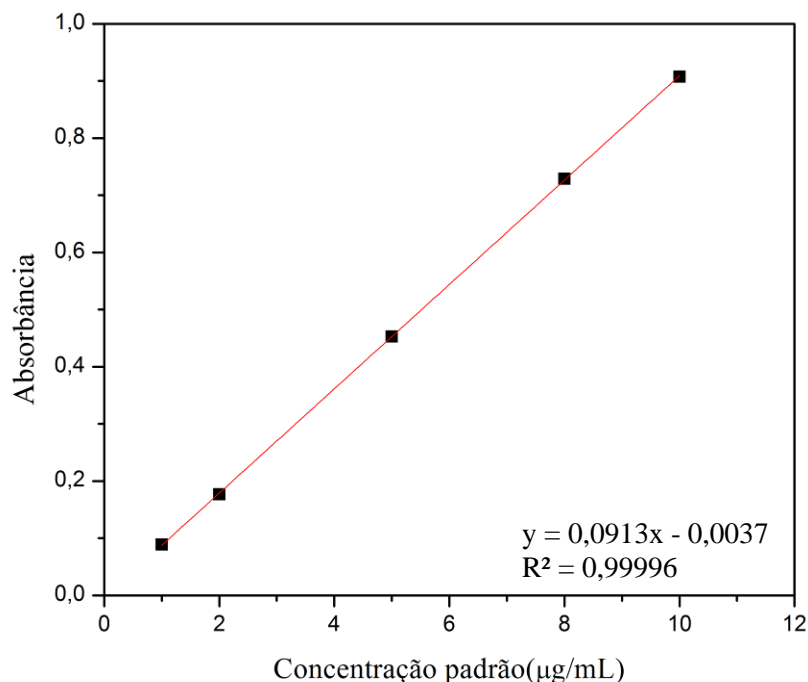


Figura 27: Curva de resposta obtida através do AAS.

Com a utilização da regressão linear obteve-se a curva de resposta, com o coeficiente de correlação de 0,99996, cuja equação é dada por:

$$y = 0,0913x - 0,0037 \quad (9)$$

Após a obtenção da Equação 9 que relaciona absorvância e concentração, foram determinadas as concentrações de Ag^+ nas amostras. As tabelas referentes às concentrações obtidas com as suas respectivas absorvâncias encontram-se no Anexo I.

Neste trabalho, o tempo de adsorção dos íons de prata na argila foi de 24 horas, para garantia de que o equilíbrio fosse atingido em todos os experimentos realizados (PRAUS *et al.*, 2008).

A partir da correlação dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich em sua forma não linear, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente e qualitativamente com o objetivo de investigar o mecanismo e a capacidade de adsorção dos íons de prata nas argilas em uma determinada concentração da solução de AgNO_3 . As isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção na argila purificada e organofílica são apresentadas nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

Os resultados mostram que os coeficientes de correlação (R^2) obtidos foram próximos aos determinados por PRAUS *et al.* (2008). Portanto, foi verificado que os dados experimentais de adsorção apresentaram melhor ajuste pelo modelo de Langmuir, para ambas as amostras, argila purificada e organofílica. Este fato implica na formação com prevalência em monocomada dos cátions de prata na superfície da argila.

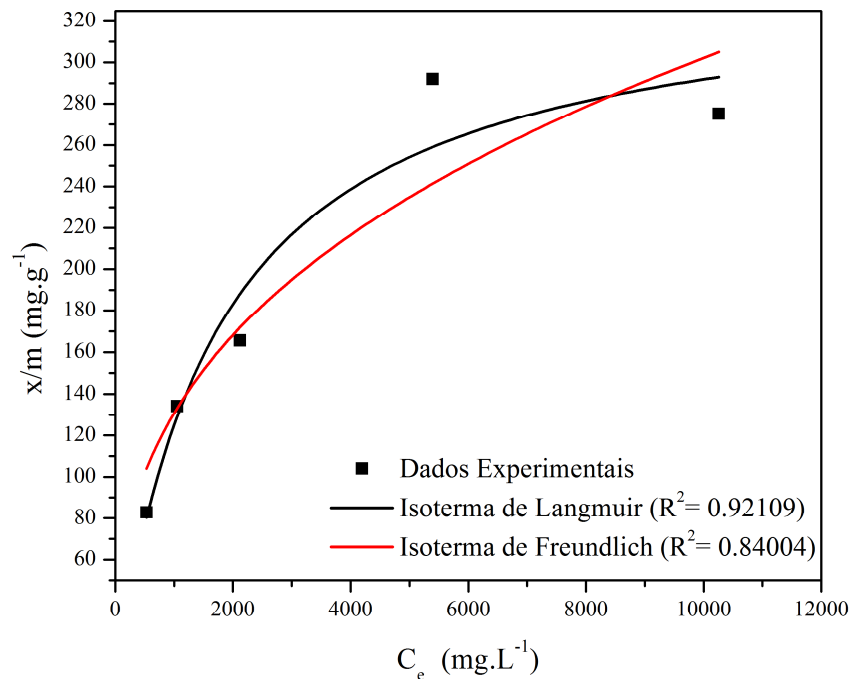


Figura 28: Isothermas de adsorção para a MMT purificada.

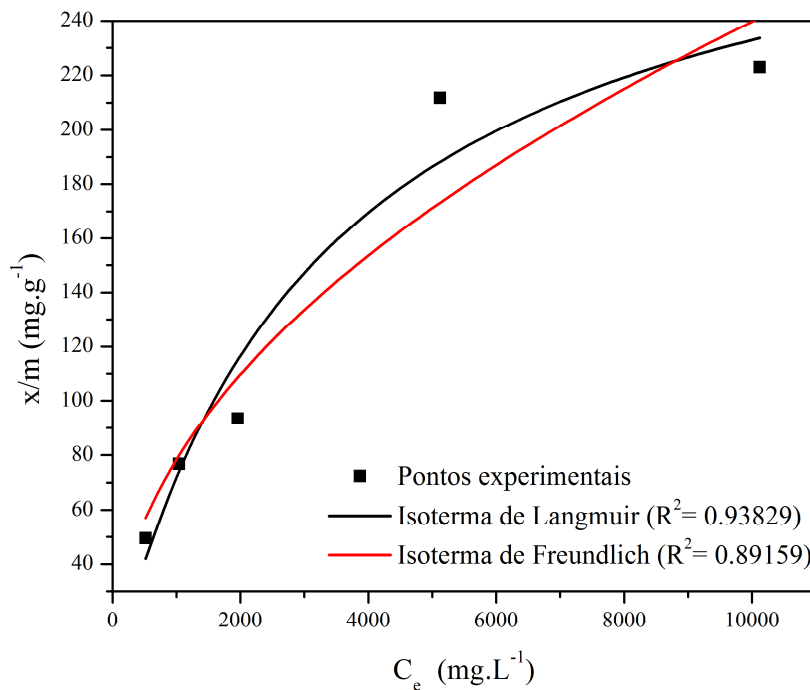


Figura 29: Isothermas de adsorção para a MMT organofílica.

Os resultados da Tabela 6 mostram que a argila purificada e organofílica se diferem em suas capacidades de adsorção em relação à prata, indicando que os mesmos possuem diferentes capacidades de troca catiônica para este íon.

Tabela 6: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para argila purificada e organofílica.

Amostra	Langmuir		Freundlich	
	K_f (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	k (L.g ⁻¹)	n
MMT purif.	342,68	5,74E-04	10,56	2,75
MMT organof.	310,20	3,01E-04	2,74	2,06

O parâmetro quantitativo K_f e qualitativo b da isoterma de Langmuir estão relacionados à máxima capacidade de adsorção e a energia de ligação do íon metálico na argila, respectivamente. Neste estudo, portanto, observou-se que a argila purificada apresentou melhor capacidade de adsorção e maior energia de retenção dos íons de prata quando comparada a argila organofílica, pois houve a troca catiônica entre Ag^+ e os íons presentes na galeria. Contudo, a argila organofílica teve a sua capacidade de adsorção reduzida pelo fato de ter passado anteriormente pelo processo de substituição de seus íons trocáveis pelos íons alquilamônio.

Segundo SPOSITO (2008), o valor do parâmetro n do modelo de Freundlich é qualitativamente relacionado com a distribuição de sítios energéticos. Os valores de n para a argila purificada e organofílica, 2,75 e 2,06, respectivamente, foram superiores a 1. Portanto, isto indica a presença de sítios altamente energéticos.

Os difratogramas de raios-X contendo os espaçamentos basais da argila purificada e organofílica são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente, para um estudo estrutural dos materiais após a adsorção dos cátions de prata.

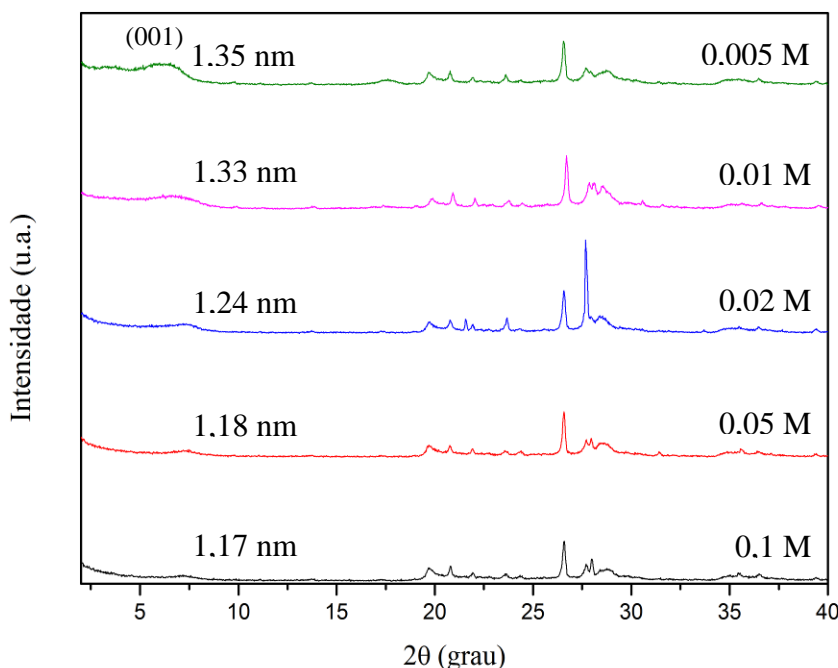


Figura 30: Difratograma de raios-X da argila purificada intercalada com íons de prata em concentrações distintas de soluções de $AgNO_3$.

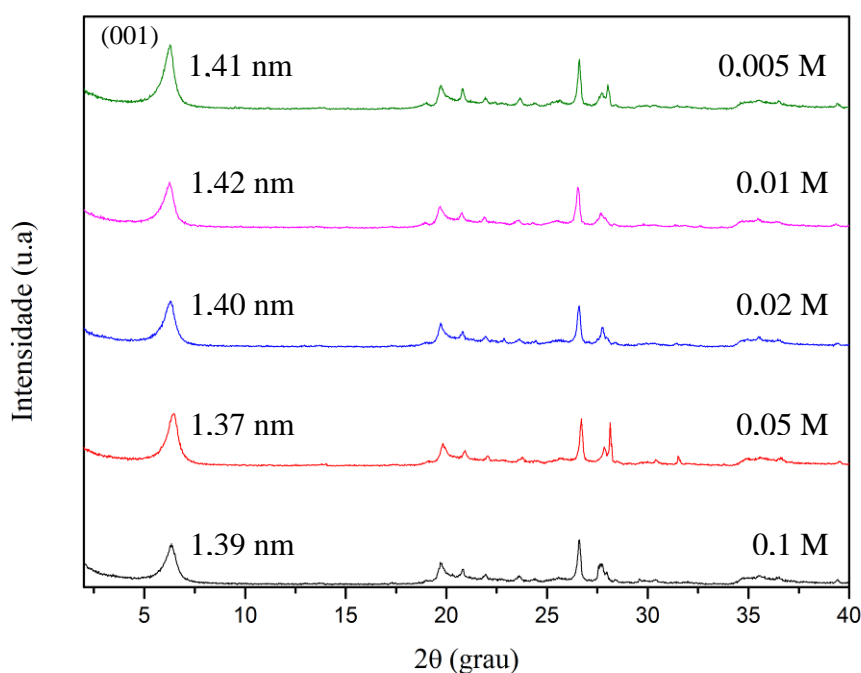


Figura 31: Difratoograma de raios-X da argila organofílica com íons de prata em concentrações distintas de soluções de AgNO_3 .

No difratograma (Figura 30) referente à argila purificada foi observada a redução da intensidade do pico (001) com o aumento da concentração da solução de nitrato de prata. Consequentemente ocorreu a diminuição do espaçamento basal que originalmente após o processo de purificação era de 1,36 nm. De acordo com o trabalho de PRAUS *et al.* (2008), a diminuição da intensidade da difração basal indica que a estrutura lamelar da argila foi parcialmente esfoliada devido ao aumento dos íons de prata nas galerias da argila ocasionando um estresse estrutural durante o processo de troca catiônica. A intensidade no difratograma referente à concentração 0,1 M de AgNO_3 quase desaparece por completo o que indica uma esfoliação/delaminação definitiva na argila, ou seja, a estrutura lamelar apresenta-se dispersa e desorganizada. Para maior entendimento no efeito estrutural vide Figura 11.

Em contrapartida a estrutura da argila organofílica não foi alterada mediante ao aumento da concentração de Ag^+ , pois a presença do íon alquilamônio HDTMA^+ é mantido no espaço interlamelar fazendo com que as camadas da argila continuem unidas e ordenadas paralelamente, prevenindo, assim, o efeito de esfoliação/delaminação. Entretanto, no trabalho de PATAKFALVI *et al.* (2003), que utilizou a argila caulinita intercalada com sulfóxido dimetil (DMSO), mostrou que após a adsorção dos íons de prata o DMSO é removido do espaço interlamelar sem impedimento.

4.2.1 Redução dos Íons de Prata

Para a redução com borohidreto de sódio dos íons de prata adsorvidos na estrutura da argila purificada e organofílica, tomou-se como base o material produzido a partir da concentração de 0,01 M de AgNO_3 , cuja concentração é a mais utilizada na literatura (PANÁČEK *et al.*, 2006; PRAUS *et al.*, 2008; PRAUS *et al.*, 2009; BURRIDGE *et al.*, 2010; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2010).

O método de redução consistiu em adicionar as amostras Ag^+ -MMT purif. e Ag^+ -MMT organof. em soluções de 200 mL de borohidreto de sódio com concentrações de 0,001 M, 0,005 M e 0,01 M recém preparadas para a obtenção dos nanocompósitos. Para as soluções contendo argila purificada observou-se a formação da coloração caramelo para todas as concentrações, diferenciando-se apenas na transparência (Figura 32). Entretanto, na redução dos íons presentes nas amostras de argila organofílica, as soluções contendo NaBH_4 a 0,001 M, 0,005 M e 0,01 M, apresentaram a coloração amarelo-pálido, amarelo claro e incolor, respectivamente (Figura 33). A mudança de coloração confirmou a redução da prata e a formação de nanopartículas, sendo possível também observar o estado de aglomeração. A coloração caramelo indica claramente uma maior agregação das partículas em solução, enquanto que a coloração amarela mostrou um menor estado de aglomeração.

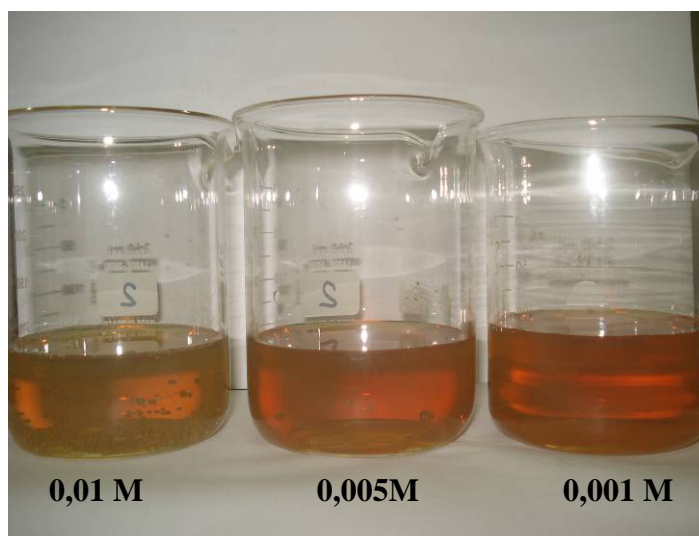


Figura 32: Colóides de nanopartículas de prata resultantes das reduções das amostras Ag^+ -MMT purif. com distintas concentrações de NaBH_4 .

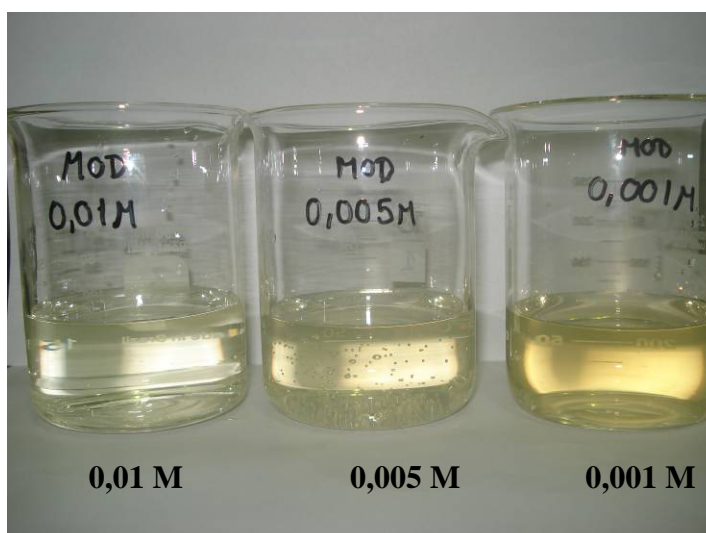


Figura 33: Colóides de nanopartículas de prata resultantes das reduções das amostras Ag^+ -MMT organof. com distintas concentrações de NaBH_4 .

Além disso, a existência das nanopartículas metálicas foi comprovada por espectros no UV-VIS apresentados nas Figuras 34 e 35, cujos dados obtidos são apresentados no Anexo II.

Para as soluções com a coloração caramelo foi necessário fazer uma diluição 1:10, para que as leituras das absorvâncias fossem estáveis.

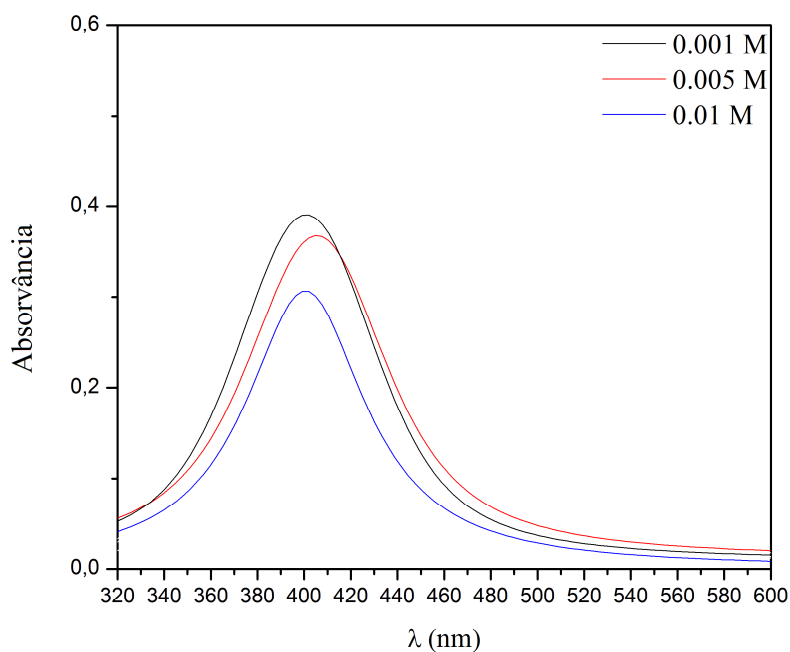


Figura 34: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes após o processo de redução dos íons de prata presentes na argila purificada em concentrações distintas de NaBH_4 .

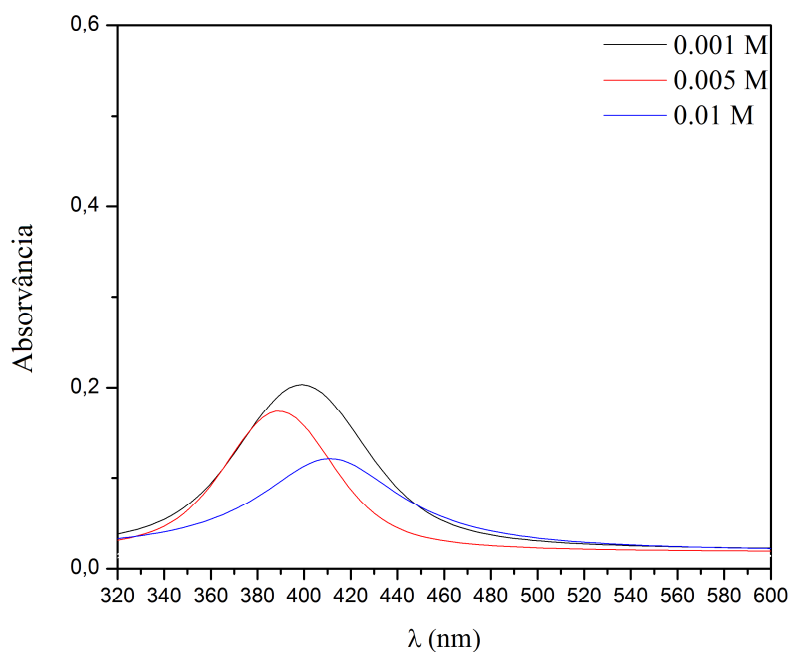


Figura 35: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes após o processo de redução dos íons de prata presentes na argila organofílica em concentrações distintas de NaBH_4 .

As análises por espectrometria no UV-VIS apresentaram picos no comprimento de onda entre 380 e 420 nm, caracterizando partículas de tamanho médio na faixa de 10 - 50 nm em solução, baseado na correlação apresentada na Tabela 1. Também foi observada a redução da intensidade dos picos com o aumento da concentração de borohidreto de sódio. Isso significa que em maior concentração de NaBH_4 , menores serão os diâmetros das partículas sintetizadas, o que favorece no processo de adsorção das nanopartículas na superfície da argila.

Este fenômeno de redução na montmorilonita foi descrito por VALÁŠKOVÁ *et al.* (2008) e constataram que a prata metálica sintetizada permanece na fase sólida (montmorilonita), enquanto que os íons de prata são removidos do espaço interlamelar e depois reduzidos, e em seguida adsorvidos na superfície externa e nas arestas da argila.

Os colóides produzidos pela redução dos íons presentes na argila purificada apresentaram uma coloração mais escura quando comparado com os colóides produzidos pela argila organofílica. De acordo com o que foi discutido anteriormente, a argila purificada possui maior capacidade de adsorção dos íons de prata, e a redução destes fez com que aumentasse a concentração de nanopartículas em solução ocasionando um pequeno estado de agregação independente da concentração de NaBH_4 utilizada.

Entretanto, os espectros apresentados na Figura 35, referentes às concentrações 0,001 M e 0,01 M, mostraram que a quantidade de partículas nanométricas em solução foi reduzida pela metade, desta forma, possivelmente ocorreu maior adsorção das nanopartículas pela argila organofílica, uma vez que não houve aglomeração no colóide e as partículas formadas são menores. Para validar esta informação foi desenvolvido o processo de adsorção B neste estudo que será discutido mais a frente, e que consiste em adicionar a argila purificada e organofílica num colóide preparado.

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos Ag-MMT purif. e Ag-MMT organof. para uma avaliação estrutural são apresentados nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

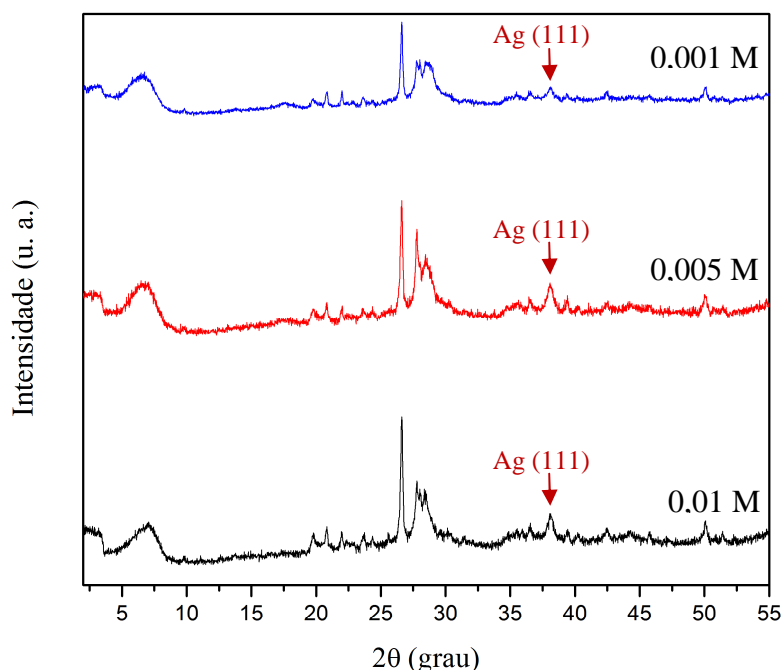


Figura 36: Difratograma de raios-X da argila purificada após a redução dos íons de prata adsorvidos em concentrações distintas de soluções de NaBH_4 .

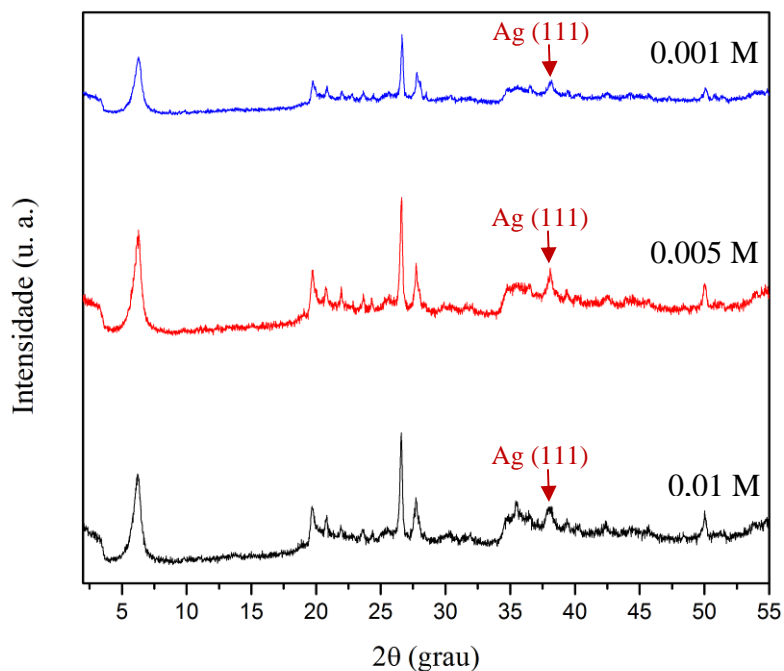


Figura 37: Difratoograma de raios-X da argila organofílica após a redução dos íons de prata adsorvidos em concentrações distintas de soluções de NaBH₄.

A estrutura da argila organofílica não foi alterada com a formação e adsorção das nanopartículas de prata no espaço interlamelar, portanto, os seus espaçamentos basais apresentados na Tabela 7 mantiveram-se similares desde o processo de adsorção dos cátions até o processo de redução dos mesmos.

Tabela 7: Espaçamento basal dos nanocompósitos obtidos pelo processo de adsorção A.

Amostra	2θ (°)	d ₀₀₁ (nm)
Ag⁺-MMT purif.	6,62	1,33
Ag-MMT purif. R* 0,001M	6,74	1,31
Ag-MMT purif. R 0,005M	6,48	1,36
Ag-MMT purif. R 0,01M	6,64	1,33
Ag⁺-MMT organof.	6,24	1,42
Ag-MMT organof. R 0,001M	6,30	1,40
Ag-MMT organof. R 0,005M	6,28	1,41
Ag-MMT organof. R 0,01M	6,22	1,42

*Concentração do agente redutor borohidreto de sódio.

No entanto, observou-se o aumento dos espaçamentos basais da argila purificada mediante a redução com NaBH_4 a 0,005 M e 0,01 M. PRAUS *et al.* (2008) concluíram que esta expansão ocorre devido à intercalação de sódio (proveniente das soluções NaBH_4), que proporciona a restauração da estrutura lamelar empilhadas. Ademais, AHMAD *et al.* (2009) atribuíram o aumento do espaçamento basal à formação das nanopartículas nas galerias.

Todos os nanocompósitos apresentaram em seus difratogramas picos em aproximadamente 38° em 2θ , este picos são referentes aos cristais de prata nos planos cristalográficos (111) cúbico de face centrada.

O tamanho médio dos cristalitos de prata presente nos nanocompósitos obtidos pela redução de Ag^+ com borohidreto de sódio 0,01 M foi calculado, pois estas foram as amostras que mantiveram os seus espaçamentos basais constantes após o processo de redução. Para a amostra Ag-MMT purif. foi obtido, através da Equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito de prata, D_{111} , igual a 7,59 nm no ângulo de difração $38,12^\circ$. Para a amostra Ag-MMT organof. obteve-se D_{111} igual a 7,67 nm no ângulo de difração $38,02^\circ$.

4.2.2 Teste de Atividade Antimicrobiana

A característica bactericida dos nanocompósitos produzidos foi testada utilizando a bactéria Gram-negativa *E. coli*. As amostras foram adicionadas na suspensão contendo a bactéria por 24 horas, pois o foi o tempo necessário para o aumento significativo de colônias formadas (MALACHOVÁ *et al.*, 2009). O ensaio de controle (branco) consistiu no monitoramento de crescimento bacteriano inalterado no caldo nutriente estéril.

Na Figura 38 a atividade antimicrobiana dos nanocompósitos Ag-MMT purif. e Ag-MMT organof. foram comparadas com a da argila purificada e organofílica. Foi observado, portanto, que apenas as amostras que contém nanopartículas de prata na sua estrutura inibiram o crescimento da bactéria.

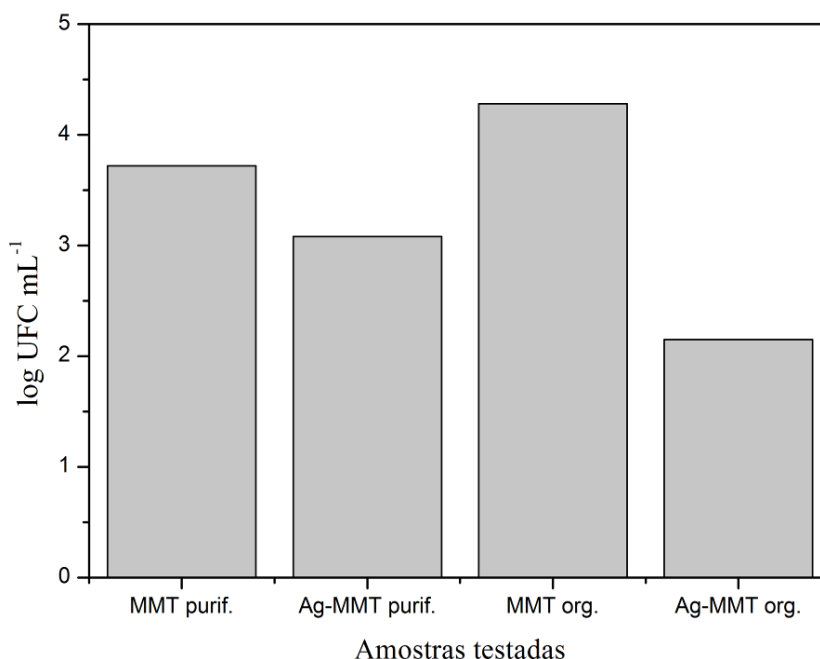


Figura 38: Crescimento da *E. coli* na presença das amostras MMT purif., Ag-MMT purif., MMT org. e Ag-MMT organof.

O mecanismo da ação antimicrobiano das nanopartículas de prata é baseado na penetração no interior da célula da bacteriana e reagindo com os grupos tiol e fosfato presentes na membrana ou na enzima proteica, como o DNA. Por conseguinte, nanopartículas de prata se ligam à parede e/ou à membrana celular bacteriana inibindo o processo de respiração e divisão celular, levando à morte celular (DASTJERDI & MONTAZER, 2010; INCORONATO *et al.*, 2010).

A amostra Ag-MMT organof. apresentou maior atividade antimicrobiana do que na amostra Ag-MMT purif., embora ambas as amostras apresentem tamanhos de nanopartículas similares na superfície, 7,67 e 7,59 nm, respectivamente. Logo, esta diferença pode estar relacionada ao processo de redução de Ag^+ adsorvidas no material. Na argila organofílica houve menor estado de agregação das nanopartículas, fazendo com que as mesmas, com diâmetros menores, possam estar presentes no espaço interlamelar e em maior quantidade do que na argila purificada. Segundo MORONES *et al.* (2005), a reatividade das nanopartículas de prata está relacionada principalmente ao seu diâmetro, ou seja, quanto menor for o diâmetro maior será a sua ação bactericida. No entanto, nanopartículas com o diâmetro em torno de 5 nm demonstram melhor ação contra bactérias Gram-negativas.

A argila montmorilonita intercalada com surfactantes catiônicos, incluindo brometo de cetiltrimetil amônio, pode ser também aplicada como material antimicrobiano (HERRERA *et al.*, 2004). A atividade antibacteriana de brometo de cetiltrimetil amônio é ocasionada pela sua capacidade de alterar a permeabilidade das membranas celulares permitindo com que os íons intercelulares e os metabólitos de baixo peso molecular se difundam para fora da célula (MALACHOVÁ *et al.*, 2009).

Entretanto, neste presente estudo, o resultado dos ensaios de crescimento de *E. coli* realizada na presença de MMT organofílica não apresentou efeito antimicrobiano sobre a *E. coli*. No estudo feito por MALACHOVÁ *et al.* (2009) observaram que a MMT modificada com brometo de cetiltrimetil amônio foi capaz de inibir o crescimento da bactéria *E. coli* em 3 h em comparação com o tempo de exposição de 24 h. E verificaram que o sal quaternário puro livre possui maior efeito antimicrobiano do que intercalado na montmorilonita.

Contudo, o maior efeito bactericida apresentado pela amostra Ag-MMT organof. pode ser também atribuída a uma possibilidade de sinergismo entre o sal quaternário e a prata.

4.3 Processo de Adsorção B

O procedimento de adsorção B consistiu em preparar uma solução coloidal de nanopartículas de prata e adicionar 200 mg de argila purificada e organofílica sob forte agitação magnética. A suspensão foi mantida em agitação durante 24 h e 1 h, pois foram os tempos utilizados anteriormente no processo de adsorção de íons de prata e no processo de redução, respectivamente.

É sabido que o colóide obtido na síntese por $NaBH_4$ apresenta partículas estáveis e com diâmetros entre 6-10 nm (SOLOMON *et al.*, 2007). Os espectros no UV-VIS apresentados nas Figuras 39 e 40, observou-se picos nos comprimentos de onda de 380 e 400 nm o que corresponde à presença de nanopartículas de prata com diâmetros na faixa de 10 a 14 nm, segundo a correlação mostrada na Tabela 1.

Os espectros UV-VIS referentes ao processo de adsorção de 1 hora de duração são mostrados na Figura 39.

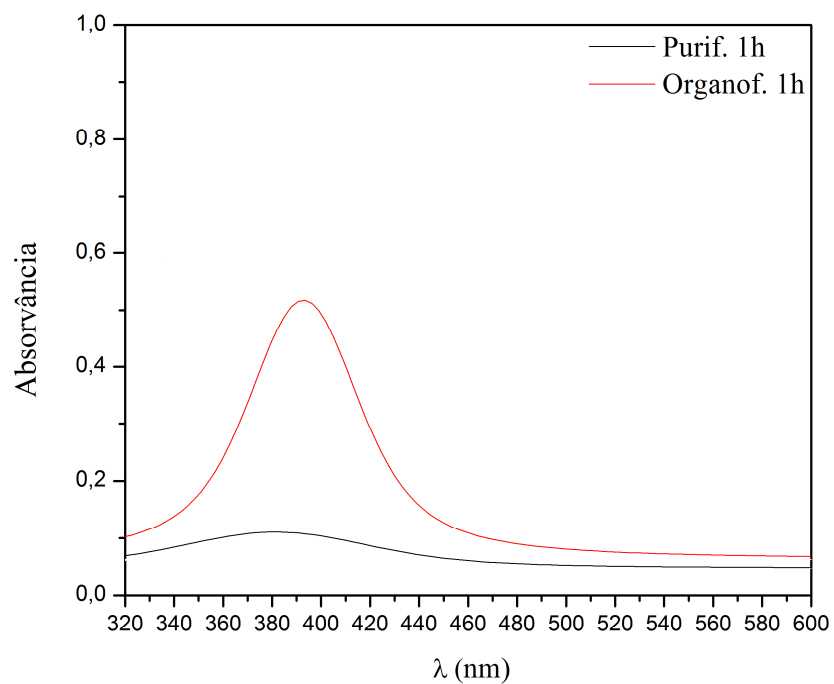


Figura 39: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes do processo de adsorção B após 1h.

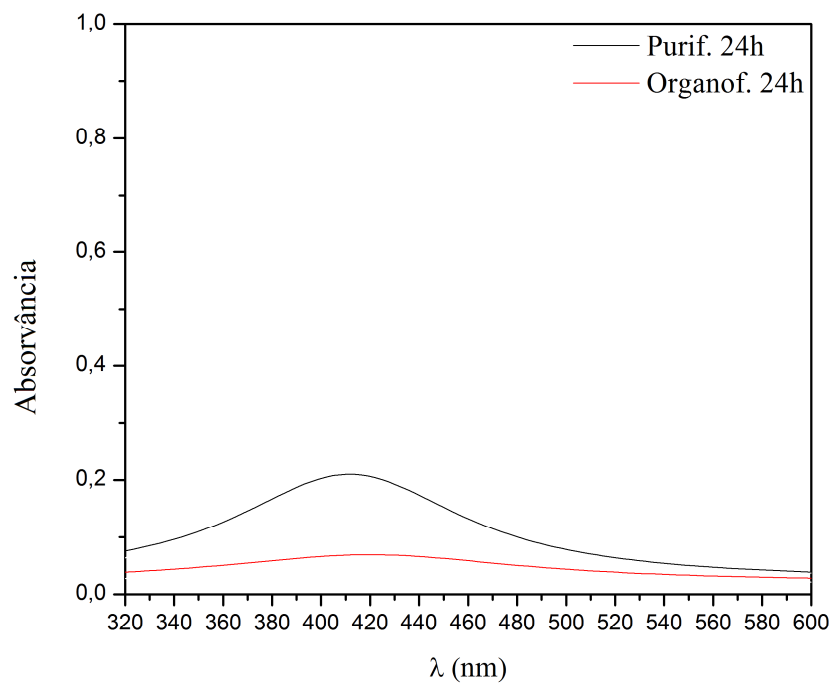


Figura 40: Espectrometria no UV-VIS dos sobrenadantes do processo de adsorção B após 24 h.

Constatou-se que a argila purificada apresentou a capacidade de adsorção de maior quantidade de nanopartículas de prata que estão presentes inicialmente em solução. Cabe salientar que este rápido processo de adsorção deve-se ao fato do material apresentar maior área específica e volumes dos mesoporos e microporos (vide Tabela 4). No entanto, a argila organofílica apresentou maior capacidade de adsorção após 24 horas em contato com o colóide (Figura 40). A propriedade textural da argila organofílica consiste em mesoporos estreitos e menor área específica. Não deve-se desprezar o espaçamento interlamelar expandida com sal quaternário, o que corrobora para o aumento da sua capacidade de adsorção.

O efeito da porosidade do adsorvente em um processo de adsorção depende da relação entre as dimensões dos poros do adsorvente e as moléculas de adsorvato. A adsorção de moléculas pequenas das soluções usualmente aumenta quando a porosidade do adsorvente é alta, porque adsorventes porosos possuem uma grande ação seletiva. Entretanto, esta dependência é válida somente quando moléculas de adsorvato são suficientemente pequenas tornando-se possível penetrar nos poros. Adsorvato compostos de moléculas grandes não podem penetrar nos poros estreitos do adsorvente e a adsorção decresce ou, em alguns casos, é demorada (VOYUTSKY, 1978).

As estruturas da argila purificada e organofílica são avaliadas nos difratogramas de raios-X nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

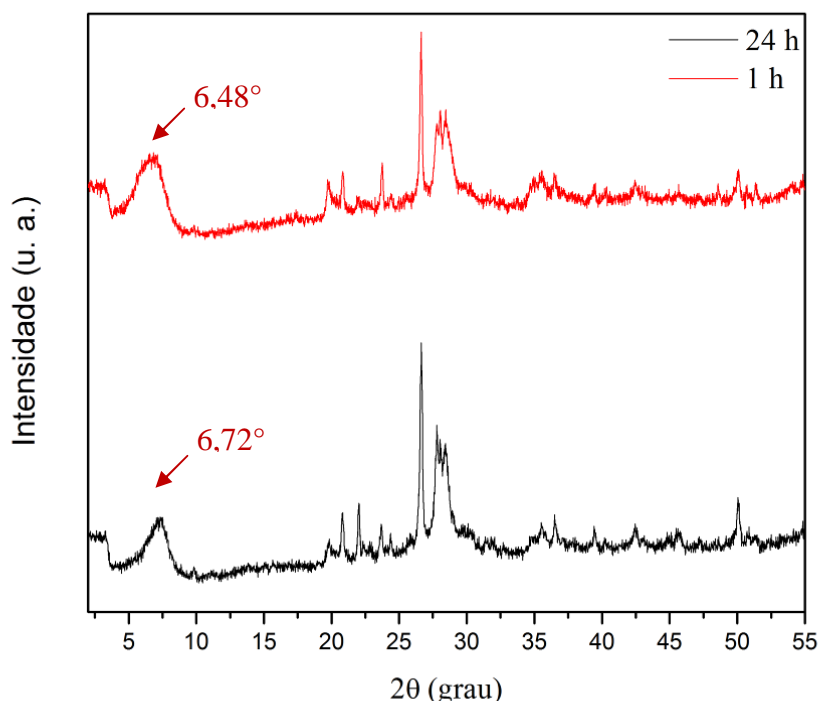


Figura 41: Difratograma de raios-X da argila purificada após o processo de adsorção das nanopartículas de prata no processo B.

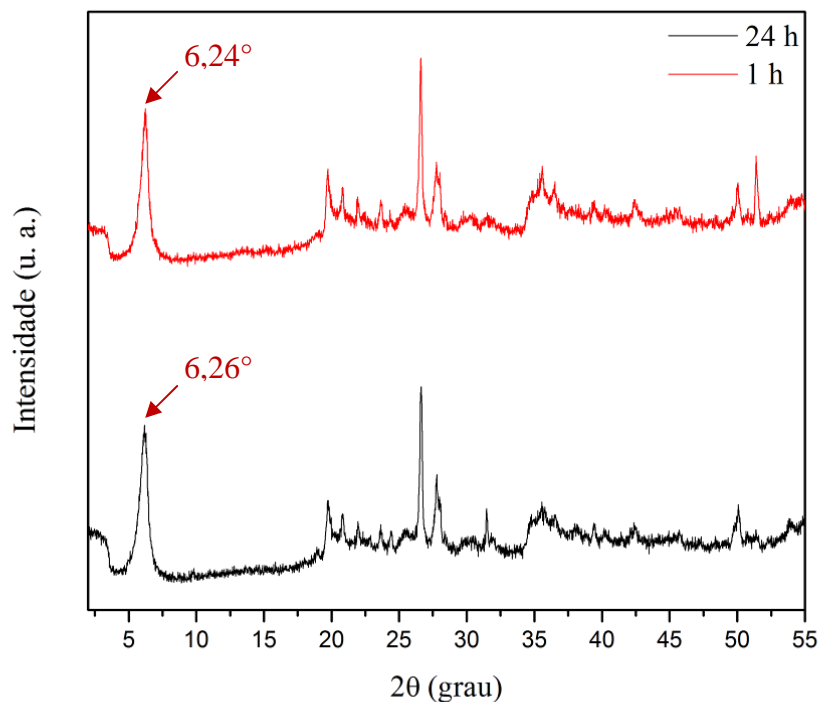


Figura 42: Difratoograma de raios-X da argila organofílica após o processo de adsorção das nanopartículas de prata no processo B.

O efeito do tempo de contato foi observado apenas na argila purificada após 24 horas em contato com o colóide de prata. O difratograma (Figura 41) apresenta a redução da intensidade do pico de difração (001), no qual é resultado da esfoliação estrutural das camadas. Este efeito é confirmado através da redução (1,32 nm) do espaçamento basal, apresentado na Tabela 8, que inicialmente era de 1,36 nm.

Contudo, a argila organofílica novamente apresentou a sua estrutura inalterada, portando, o seu espaçamento basal manteve-se praticamente constante.

Tabela 8: Espaçamentos basais do nanocompósitos obtidos pelo processo de adsorção B.

Amostra	2θ (°)	d ₀₀₁ (nm)
MMT purif.	6,44	1,36
MMT purif. 1 h	6,48	1,36
MMT purif. 24 h	6,72	1,32
MMT organof.	6,26	1,41
MMT organof. 1 h	6,24	1,42
MMT organof. 24 h	6,26	1,41

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Na primeira etapa deste trabalho foi observado que a remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio resultou no aumento do espaçamento basal da argila de 1,27 nm para 1,36 nm. Além de promover a remoção do argilomineral acessório caulinita sem alterar a estrutura da argila.

A modificação da argila purificada consistiu na troca dos cátions (Na^+ , Ca^{2+} e Li^+) presentes na galeria pelos íons alquilamônio (HDTMA^+). Este processo resultou na extensão do espaçamento basal para 1,41 nm e na alteração da característica hidrofílica da argila para hidrofóbica. O resultado referente ao teste de inchamento de Foster comprovou o caráter hidrofóbico da argila organofílica, perante o baixo inchamento (expansão) obtido em contato com a água.

O processo de adsorção dos íons de prata pela argila purificada e organofílica foi estudado em concentrações distintas de nitrato de prata. Os dados experimentais de adsorção, obtidos por espectrometria de absorção atômica, foram melhor ajustados no modelo de Langmuir, indicando que os íons de prata formaram com prevalência uma monocamada na superfície em ambas argilas. Entretanto, com o aumento da concentração de soluções de prata, a estrutura lamelar da argila purificada sofreu gradualmente colapso e esfoliação. A estrutura da argila organofílica permaneceu intacta mediante a estas variações, pois os íons alquilamônio mantiveram as camadas ordenadas paralelamente.

As amostras de MMT saturadas com íons de prata foram tratadas com soluções de borohidreto de sódio nas concentrações 0,001 M, 0,005 M e 0,01 M. Foi comprovado que a argila purificada adsorveu maior quantidade de Ag^+ a partir das trocas catiônicas dos seus íons presentes nas galerias com os íons de prata. Portanto, os colóides de nanopartículas de prata obtidos pela redução da Ag^+ -MMT purificada apresentou uma coloração caramelo demonstrando maior número de partículas suspensas na solução, assim como a formação de aglomerados. A redução da Ag^+ -MMT organofílica originou um colóide amarelo claro que, com o aumento da concentração de NaBH_4 , foi clarificado. Isto é indício de que menor quantidade de íons de prata foi adsorvida na argila organofílica e que os diâmetros das partículas de prata são dependentes da concentração de NaBH_4 . Pois quanto maior for a concentração de borohidreto de sódio, maior será a estabilização das partículas em solução, resultando em menores diâmetros e menor será o estado de aglomeração.

O teste antimicrobiano com a bactéria *Escherichia coli* revelou uma maior ação biocida do nanocompósito Ag-MMT organofílica. Este efeito foi comprovado através do processo de adsorção B que constatou uma quantidade maior de nanopartículas presente na estrutura da argila organofílica uma vez que o espaçamento lamelar corroborou para o aumento da capacidade de adsorção. Há também a possibilidade de que o sal cetremide tenha contribuído para o aumento da atividade antimicrobiana através do sinergismo com as nanopartículas de prata.

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho foi alcançado, provando que a argila organofílica promove a formação de um nanocompósito com maior atividade antimicrobiana e com estrutura estabilizada pela inserção do sal quaternário, segue, então, sugestões para o complemento e extensão deste trabalho.

- Análise por microscopia eletrônica de transmissão para a determinação dos diâmetros das nanopartículas prata presentes no espaço interlamelar da argila;
- Teste antimicrobiano dos nanocompósitos obtidos a partir do método de adsorção B;
- Sintetizar nanopartículas de prata utilizando borohidreto de sódio em diferentes temperaturas;
- Aplicação dos nanocompósitos Ag-MMT purificada e organofílica em polímeros e testar as propriedades físicas e mecânicas do material obtido;
- Fazer um estudo de custo da produção de nanocompósito Ag-MMT em escala industrial.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M.B.; SHAMELI, K.; DARROUDI, M.; YUNUS, W.M.Z.W.; IBRAHIM, N.A.; Synthesis and characterization of silver/clay nanocomposites by chemical reduction method. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n.11, p. 1909-1914, 2009.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; OLIVEIRA, A.D.; MELO, T.J.A.; Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.
- BENITEZ, J.; **Principles and modern applications of mass transfer operations**. 2nd ed. John Wiley & Sons, USA, 1976.
- BOYD, S.A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.F.; MORTLAND, M.M.; Pentachlorophenol sorption by organo-clays. **Clays and Clays Minerals**, v. 36, p. 125-130, 1988.
- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G.; **Crystal structures of clay minerals and their identification**, Mineralogical Society, London, 1980.
- BURRIDGE, K.; JOHNSTON, J.; BORRMANN, T.; Silver nanoparticle-clay composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 734-742, 2001
- BUTKUS, M.A.; EDLING, L.; LABARE, M.P.; The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use. **Journal of Water Supply: Research and Technology**, v. 52, p. 407-415, 2003.
- CAO, G.; **Nanostructures and materials: synthesis, properties and applications**. Imperial College Press, London, 2004.
- CASERI, W.R.; Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 7, p. 807-817, 2006.
- CHALOUPKA, K.; MALAM, Y.; SEIFALIAN, A.M.; Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. **Trends in Biotechnology**, v. 28, n. 11, p. 580-588, 2010.
- CHAMBERS, C. W.; PROCTOR, C.M.; KABLER, P.W.; Bactericidal effect of low silver concentrations. **Journal of American Water Works Association**, p. 208-216, 1962.
- COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COELHO, G.L.V.; AUGUSTO, F.; PAWLISZYN, J. Desorption of ethyl acetate from adsorbents surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 364-368, 2001.

CONDON, J.B.; **Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurements and theory**. 1st ed., Elsevier B.V., USA, 2006.

COSTA C., CONTE, A.; BUONOCORE, G.G.; NOBILE, M.A.; Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. **International Journal of Food Microbiology**, v. 148, p. 164-167, 2011.

CULLITY, B.D.; **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd ed, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1956.

CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O'CONNOR, C.J.; Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.

DARROUDI, M.; AHMAD, M.B.; SHAMELI, K.; ABDULLAH, A.H.; IBRAHIM, N.A.; Synthesis and characterization of UV-irradiated silver/montmorillonite nanocomposites. **Solid State Sciences**, v. 11, 1621-1624, 2009.

DASTJERDI, R., MONTAZER, M.; A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, p. 5-18, 2010.

EPA, **Integrated Risk Information System**, Silver (CASRN7440-22-4), 1987. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0099.htm>>. Acesso em 04/12/2012.

FOSTER, M.D.; Geochemical studies of clay: Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **Mineralogical Society of America**, p. 38-994, 1953.

FREITAS, A.F.; MENDES, M.F.; COELHO, G.L.V.; Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 7, p. 1027-1037, 2007.

FENG, Q.L.; WU, J.; CHEN, G.Q.; CUI, F.Z.; KIM, T.N., KIM, J.O.; A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 4, p. 662-668, 2000.

FUNG, M.C.; BOWEN, D.L.; Silver products for medical indications: Risk-benefit assessment. **Clinical Toxicology**, v. 34, n. 1, p. 119-126, 1996.

GIBBS, R.J.; **Silver colloids: do they work?**, 1999. Disponível em: <<http://www.silver-colloids.com>>. Acesso em: 03/12/2012.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W; **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed, Academic Press Inc, London, 1982.

GUGGENBICHLER, J. P.; BOSWALD, M.; LUGAUER, S.; KRALL, T.; A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. **Infection**, v. 27, supplement 1, p. S16-S23, 1999.

GUZMÁN, M.G.; DILLE, J.; GODET, S.; Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biological Engineering**, v. 2, n.3, p. 104-111, 2009.

HERRERA, P.; BURGHARDT, R.; HUEBNER, H.J.; PHILLIPS, T.D.; The efficacy of sand-immobilized organoclays as filtration bed materials for bacteria. **Food Microbiology**, v. 21, p. 1-10, 2004.

HO, Y.S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G.; Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.

HONGPING, H.; RAY, F.L.; JIANXI, Z.; Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 2853-2859, 2004.

HUAN, H.; YANG, Y.; Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2948-2953, 2008.

HUSSAIN, A.; GHAFOR, A.; ANWAR-UL-HAQ, M.; NAWAZ, M.; Application of the Langmuir and Freundlich equations for adsorption phenomenon in saline-sodic soils. **International Journal of Agriculture & Biology**, v. 5, n. 3, 2003.

HWANG, J.J.; MA, T.W.; Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 613-623, 2012.

INCORONATO, A.I.; BUONOCORE, G.G.; CONTE, A.; LAVORGNA, M.; NOBILE M.A.; Active systems based on silver-montmorillonite nanoparticles embedded into bio-based polymer matrices for packaging applications. *Journal of Food Protection*, v. 73, n. 12, p. 2256-2262, 2010.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC); Appendix 2, Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part 1, **Manual of Symbols and Units for Physicochemical Quantities and Units**, v. 31, p. 578-638, 1972.

KAMAT, P.V.; Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7729-7744, 2002.

KEY, F.S.; MAASS, G.; **Ions, atoms and charged particles**, 2001. Disponível em: <<http://www.silver-colloids.com>>. Acessado em: 03/12/2012.

KOMARNENI, S.; LI, D.; NEWALKAR, B.; KATSUKI, H. & BHALLA, A.S.; Microwave-polyol process for Pt and Ag nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, p. 5959-5962, 2002.

KRISHNA, B.S.; MURTY, D.S.R.; PRAKASH B.S.; Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 65-71, 2001.

LAGALY, G.; Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, v. 22, p. 43-51, 1986.

LANGFORD, J.I.; WILSON, A.J.C.; Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102-113, 1978.

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

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L.; Caracterização estrutural de argilas bentônicas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

LEWIS, L.N.; Chemical catalysis by colloids and clusters. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 2693-2730, 1993.

LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D.Y.; BRUNET, L.; LIGA, M.V.; LI, D.; ALVAREZ, P.J.J.; Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, p. 4591-4602, 2008.

LIMBACH, L.K.; WICK, P.; MANSER, P.; GRASS, R.N.; BRUININK, A.; STARK, W.J.; Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 4158-4163, 2007.

LIN, J.J.; DONG, R.X.; TSAI, W.C.; **High Surface Clay-Supported Silver Nanohybrids, Silver Nanoparticles**, 2010. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/silver-nanoparticles/high-surface-clay-supported-silver-nanohybrids>. Acessado em: 06/12/2012.

MACLER, B.A.; MERKLE, J.C.; Current knowledge on groundwater microbial pathogens and their control. **Hydrogeology Journal**, v. 8, p.: 29-40, 2000.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.J.; MOOG, H.C.; FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 255-271, 2002.

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

MADRAS, G.; MCCOY, B.J.; Distribution kinetics theory of Ostwald ripening. **Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 14, p. 6699-6706, 2001.

MAGAÑA, S.M.; QUINTANA, P.; AGUILAR, D.H.; TOLEDO, J.A.; ÁNGELES-CHÁVEZ, C.; Cortés, M.A.; León, L.; Freile-Pelegrián, Y.; López, T.; Sánchez, R.M.T.;

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

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

MALACHOVÁ, K.; PRAUS, P.; RYBKOVÁ, Z.; KOZÁK, O.; Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 642-645, 2011.

MOORE, W.M. **Interfaces in Físico-Química**. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, v. 2, p. 433-471, 1976.

MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMIREZ, J.T.; YACAMAN, M.J.; The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2353, 2005.

MURRAY, P.R.; **Microbiologia Médica**. 6^a ed., Elsevier Editora LTDA: Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, M.M.; Nanopartículas de prata e seus compósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 174f., 2005.

OLPHEN, H.van; **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1977.

ORIGIN[®] Pro 8.5; Disponível em: < www.originlab.com >.

OYA, A.; BANSE, T.; OHASHI, F.; OTANI, S.; An antimicrobial and antifungal agent derived from montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 135-142, 1991.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V.; Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.

PAL, S.; TAK, Y.K.; SONG, J.M.; Does antibacterial activity of silver nanoparticle depend on shape of nanoparticle? A study on Gram-negative E. coli. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, 2007.

PANÁČEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; KOLÁR, M.; VEČEŘOVÁ, R.; PIZÚROVÁ, N.; SHARMA, V.K.; NEVĚČNÁ, T.; ZBOŘIL, R.; Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16248-16253, 2006.

PASTORIZA-SANTOS, I.; LIZ-MARZAN, L.M.; Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, ns. 1-2, p. 83-90, 2000.

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

PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V.; What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 945-95, 2004.

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

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

RATYAKSHI; CHAUHAN, R.P.; Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 10, p. S113-116, 2009.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications**. 1st ed., Academic Press, London/USA, 1999.

SANTOS, P.S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed, vol.1, editora Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, SP, 1989.

SHAMELI, K.; AHMAD, M.B.; YUNUS, W.M.Z.W.; IBRAHIM, N.A.; GHARAYEBI, Y.; SEDAGHAT, S.; Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposites using γ -irradiation. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, p. 1067-1077, 2010.

SHAW, D.J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th ed., Butterworths London, p. 117-132, 1992.

SILVA, A.R.V.; FERREIRA, H.C.; Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, S.M.L.; ARAÚJO, P.E.R.; FERREIRA, K.M.; CANEDO, E.L.; CARVALHO, L.H.; RAPOSO, C.M.O.; Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 9, 2009.

SING, K.S.W.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SOLOMON, S.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAN, A.; UTKOWSKY, S.; BORITZ, C.; Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322-325, 2007.

SPOSITO, G.; **The chemistry of soils**. 2nd ed, Oxford University Press, New York: 2008.

SUBER, L.; SONDI, I.; MATIJEVIĆ, E.; GOIA, D.V.; Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 489-495, 2005.

SUN, X.; LUO, Y.; Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method. **Materials Letters**, v. 59, p. 3847-3850, 2005.

SUN, Y.; XIA, Y.; Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v. 298, p. 2176-2179, 2002.

TOKARSKÝ, J.; ČAPKOVÁ, P.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; KUKUTSCHOVÁ, J.; Adhesion of silver nanoparticles on the montmorillonite surface. **Journal of Physics and chemistry of Solids**, v. 71, p. 634-637, 2010.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J.; A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discuss of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.

VALÁŠKOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G.S.; LEŠKOVÁ, J.; ČAPKOVÁ, P.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; Silver nanoparticles/montmorillonite composites prepared using nitrating reagent at water and glycerol. **Journal Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, 3050-3058, 2008.

VALÁŠKOVÁ, M.; HUNDÁKOVÁ, M.; KUTLÁKOVÁ, K.M.; SEIDLEROVÁ, J., ČAPKOVÁ, P.; PAZDZIORA, P.; MATĚJOVÁ, K.; HEŘMÁNEK, M.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 6287-6300, 2010.

VOYUTSKY, S.; **Colloid Chemistry**. Mir Publishers, Moscow, p. 560, 1978.

YILMAZ, N.; YAPAR S.; Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 27, 223-228, 2004.

ZHANG, J.Z.; NOGUEZ, C.; Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127-150, 2008.

7 - ANEXOS

I – Dados experimentais para construção das isothermas de Langmuir e Freundlich.

I.A – Dados experimentais obtidos a partir da análise de absorção atômica.

II – Dados experimentais obtidos através da Espectrometria de Absorção no UV-VIS.

II.A – Espectros no UV-VIS para o processo de adsorção A.

II.B – Espectros no UV-VIS para o processo de adsorção B.

ANEXO I: Dados experimentais e parâmetros necessários à adsorção e construção das isothermas de Langmuir e Freundlich.

I.A – Dados experimentais obtidos a partir da análise de absorção atômica.

Tabela 9: Concentrações de Ag⁺ contidas nas amostras Ag⁺-MMT purif. e suas respectivas absorvâncias.

Amostra	Absorvância			Média	Concentração (mg L ⁻¹)
PUR 0,005 M	0,296	0,309	0,286	0,297	82,859
PUR 0,010 M	0,466	0,424	0,455	0,448	134,243
PUR 0,020 M	0,578	0,532	0,512	0,541	165,594
PUR 0,050 M	0,929	0,887	0,923	0,913	292,016
PUR 0,100 M	0,836	0,910	0,844	0,863	275,152

Tabela 10: Concentrações de Ag⁺ nos sobrenadantes das amostras Ag⁺-MMT purif. e suas respectivas absorvâncias.

Sobrenadante	Absorvância					Média	Concentração (mg L ⁻¹)
PUR 0,005 M	500	502	497	487	482	0,494	534,352
PUR 0,010 M	963	978	948	952	967	0,962	1052,074
PUR 0,020 M	204	203	206	203	204	0,204	2120,775
PUR 0,050 M	515	499	502	494	504	0,503	5396,775
PUR 0,100 M	950	943	943	959	936	0,946	10258,149

Tabela 11: Concentrações de Ag⁺ contidas nas amostras Ag⁺-MMT organof. e suas respectivas absorvâncias.

Amostra	Absorvância			Média	Concentração (mg L ⁻¹)
MOD 0,005 M	0,172	0,202	0,223	0,199	49,584
MOD 0,010 M	0,277	0,278	0,282	0,279	76,747
MOD 0,020 M	0,304	0,343	0,338	0,328	93,498
MOD 0,050 M	0,674	0,677	0,679	0,677	211,771
MOD 0,100 M	0,742	0,693	0,694	0,710	222,976

Tabela 12: Concentrações de Ag^+ nos sobrenadantes das amostras Ag^+ -MMT organof. e suas respectivas absorvâncias.

Sobrenadante	Absorvância					Média	Concentração (mg L^{-1})
MOD 0,005 M	474	480	489	476	478	0,479	520,514
MOD 0,010 M	941	954	943	949	937	0,945	1040,485
MOD 0,020 M	190	194	191	188	190	0,191	1960,872
MOD 0,050 M	472	479	477	477	476	0,476	5123,323
MOD 0,100 M	939	941	928	916	915	0,928	10123,894

ANEXO II – Dados experimentais obtidos através da Espectrometria de Absorção no UV-VIS.

II.A - Espectros no UV_VIS para o processo de adsorção A.

Tabela 13: Espectros no UV_VIS dos colóides de nanopartículas de prata obtidos pela redução de Ag⁺ presente na amostra Ag⁺-MMT purif. com distintas concentrações de NaBH₄.

λ (nm)	NaBH ₄ 0,001 M			Média	NaBH ₄ 0,005 M			Média	NaBH ₄ 0,01 M			Média
	a	b	c		a	b	c		a	b	c	
320	0,033	0,034	0,033	0,033	0,027	0,031	0,031	0,030	0,020	0,019	0,022	0,020
340	0,080	0,082	0,081	0,081	0,068	0,074	0,072	0,071	0,049	0,047	0,050	0,049
360	0,165	0,175	0,170	0,170	0,139	0,147	0,146	0,144	0,114	0,113	0,117	0,115
380	0,297	0,314	0,308	0,306	0,250	0,262	0,260	0,257	0,220	0,223	0,228	0,224
400	0,390	0,399	0,399	0,396	0,362	0,378	0,375	0,372	0,303	0,306	0,312	0,307
420	0,302	0,301	0,306	0,303	0,296	0,312	0,309	0,306	0,212	0,212	0,220	0,215
440	0,185	0,182	0,188	0,185	0,194	0,207	0,205	0,202	0,127	0,124	0,131	0,127
460	0,101	0,099	0,104	0,101	0,117	0,123	0,123	0,121	0,072	0,069	0,073	0,071
480	0,060	0,060	0,065	0,062	0,077	0,083	0,084	0,081	0,048	0,047	0,050	0,048
500	0,042	0,041	0,045	0,043	0,054	0,058	0,059	0,057	0,033	0,030	0,034	0,032
520	0,030	0,030	0,034	0,031	0,040	0,044	0,045	0,043	0,022	0,020	0,021	0,021
540	0,023	0,023	0,027	0,024	0,031	0,035	0,036	0,034	0,019	0,016	0,018	0,018
560	0,019	0,019	0,020	0,019	0,023	0,027	0,027	0,026	0,016	0,013	0,016	0,015
580	0,016	0,016	0,018	0,017	0,020	0,023	0,023	0,022	0,014	0,011	0,013	0,013
600	0,013	0,013	0,015	0,014	0,018	0,018	0,018	0,018	0,014	0,009	0,013	0,012

Tabela 14: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata obtidos pela redução de Ag^+ presente na amostra Ag^+ -MMT organof. com distintas concentrações de NaBH_4 .

λ (nm)	NaBH_4 0,001 M				NaBH_4 0,005 M				NaBH_4 0,01 M			
	a	b	c	Média	a	b	c	Média	a	b	c	Média
320	0,015	0,014	0,017	0,015	0,011	0,013	0,011	0,012	0,014	0,014	0,020	0,016
340	0,041	0,040	0,040	0,040	0,038	0,039	0,038	0,038	0,030	0,025	0,034	0,030
360	0,092	0,090	0,094	0,092	0,088	0,091	0,087	0,089	0,055	0,049	0,059	0,054
380	0,171	0,170	0,178	0,173	0,172	0,177	0,170	0,173	0,079	0,073	0,080	0,077
400	0,203	0,202	0,209	0,205	0,143	0,151	0,143	0,146	0,124	0,119	0,128	0,124
420	0,142	0,141	0,146	0,143	0,090	0,095	0,090	0,092	0,109	0,101	0,111	0,107
440	0,099	0,096	0,101	0,099	0,051	0,064	0,051	0,055	0,085	0,079	0,087	0,084
460	0,064	0,062	0,064	0,063	0,040	0,043	0,038	0,040	0,060	0,053	0,062	0,058
480	0,049	0,046	0,048	0,048	0,031	0,034	0,030	0,032	0,049	0,043	0,051	0,048
500	0,040	0,038	0,040	0,039	0,023	0,026	0,024	0,024	0,040	0,034	0,043	0,039
520	0,034	0,031	0,033	0,033	0,023	0,025	0,023	0,024	0,035	0,030	0,036	0,034
540	0,029	0,027	0,028	0,028	0,022	0,023	0,021	0,022	0,031	0,027	0,032	0,030
560	0,026	0,023	0,025	0,025	0,020	0,022	0,020	0,021	0,026	0,023	0,027	0,025
580	0,023	0,021	0,023	0,022	0,018	0,021	0,018	0,019	0,024	0,022	0,025	0,024
600	0,014	0,015	0,014	0,014	0,013	0,013	0,014	0,013	0,022	0,022	0,023	0,022

II.A - Espectros no UV-VIS para o processo de adsorção B.

Tabela 15: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata pelo processo de adsorção B após 1 h.

λ (nm)	MMT purif.			Média	MMT organof.			Média
	a	b	c		a	b	c	
320	0,062	0,062	0,063	0,062	0,061	0,061	0,060	0,061
340	0,093	0,090	0,090	0,091	0,123	0,122	0,123	0,123
360	0,102	0,098	0,097	0,099	0,212	0,209	0,210	0,210
380	0,117	0,111	0,110	0,113	0,489	0,481	0,480	0,483
400	0,108	0,100	0,100	0,103	0,472	0,466	0,463	0,467
420	0,089	0,083	0,083	0,085	0,296	0,293	0,293	0,294
440	0,077	0,071	0,071	0,073	0,193	0,190	0,192	0,192
460	0,065	0,061	0,060	0,062	0,133	0,132	0,132	0,132
480	0,058	0,054	0,054	0,055	0,110	0,109	0,109	0,109
500	0,054	0,052	0,050	0,052	0,090	0,088	0,086	0,088
520	0,053	0,051	0,050	0,051	0,081	0,078	0,078	0,079
540	0,052	0,050	0,049	0,050	0,075	0,073	0,073	0,074
560	0,051	0,049	0,050	0,050	0,067	0,066	0,066	0,066
580	0,050	0,047	0,048	0,048	0,067	0,064	0,065	0,065
600	0,048	0,047	0,046	0,047	0,065	0,061	0,062	0,063

Tabela 16: Espectros no UV-VIS dos colóides de nanopartículas de prata pelo processo de adsorção B após 24 h.

λ (nm)	MMT purif.			Média	MMT organof.			Média
	a	b	c		a	b	c	
320	0,063	0,064	0,064	0,064	0,027	0,026	0,029	0,027
340	0,100	0,104	0,102	0,102	0,043	0,040	0,046	0,043
360	0,134	0,138	0,133	0,135	0,055	0,053	0,055	0,054
380	0,163	0,165	0,159	0,162	0,061	0,057	0,058	0,059
400	0,202	0,205	0,198	0,202	0,074	0,071	0,071	0,072
420	0,207	0,210	0,203	0,207	0,073	0,067	0,067	0,069
440	0,180	0,186	0,172	0,179	0,070	0,059	0,056	0,062
460	0,122	0,128	0,118	0,123	0,062	0,053	0,053	0,056
480	0,100	0,110	0,098	0,103	0,056	0,049	0,051	0,052
500	0,078	0,084	0,076	0,079	0,048	0,041	0,043	0,044
520	0,066	0,072	0,063	0,067	0,045	0,039	0,041	0,042
540	0,055	0,062	0,053	0,057	0,042	0,038	0,039	0,040
560	0,047	0,053	0,045	0,048	0,039	0,035	0,037	0,037
580	0,042	0,046	0,041	0,043	0,035	0,032	0,034	0,034
600	0,036	0,040	0,036	0,037	0,024	0,017	0,022	0,021