



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

TESE DE DOUTORADO

**Montmorillonitas modificadas com grupos
funcionais orgânicos contendo enxofre
e/ou nitrogênio e suas aplicações
adsorptivas e antimicrobianas**

Saloana Santina Gomes Santos

João Pessoa - PB - Brasil

Dezembro/2019



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

TESE DE DOUTORADO

**Montmorillonitas modificadas com grupos
funcionais orgânicos contendo enxofre
e/ou nitrogênio e suas aplicações
adsorptivas e antimicrobianas**

SALOANA SANTINA GOMES SANTOS*

Tese apresentada como
requisito para obtenção do
título de Doutor em
Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca
Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos
***Bolsista (CNPq)**

João Pessoa - PB - Brasil

Dezembro/2019

S237m Santos, Saloana Santina Gomes.

Montmorillonitas modificadas com grupos funcionais orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio e suas aplicações adsorptivas e antimicrobianas. / Saloana Santina Gomes Santos.

- João Pessoa, 2019.

106 f.

Orientação: Maria Gardênnia Fonseca.

Coorientação: Ieda Maria Garcia Santos.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Bentonitas. 2. Etileno sulfeto. 3. Adsorção. 4. Corantes aniônicos. 5. agentes antimicrobianos. I. Fonseca, Maria Gardênnia. II. Santos, Ieda Maria Garcia. III. Título.

UFPB/BC

Montmorillonitas modificadas com grupos funcionais orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio e suas aplicações adsorvitivas e antimicrobianas.

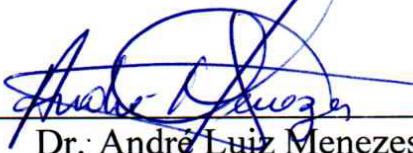
Tese de Doutorado apresentada pela aluna Saloana Santina Gomes Santos e aprovada pela banca examinadora em 11 de novembro de 2019.

Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Iêda Maria Garcia dos Santos
2ª. Orientadora



Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
Examinador

Pollyana de Aragão Trigueiro

Dr. Pollyana de Aragão Trigueiro
Examinadora



Prof. Dr. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

José Geraldo de Paiva Espínola

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

*Ponham em prática tudo o que
vocês aprenderam, receberam,
ouviram e viram em mim. E o Deus
da paz estará com vocês.
(Filipenses 4:9)*

Dedico este trabalho a Deus e a minha família, pela compreensão e apoio durante esta jornada, estando ao meu lado em todos os momentos.

Agradecimentos

- A Deus, aquele a quem devo a honra desta vitória e o milagre da minha vida;
- À Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca, pela orientação desde a iniciação científica, por sua amizade, paciência e incentivo. Agradeço pela grande oportunidade cedida para realização desse trabalho;
- À Prof^a Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos, pela orientação e incentivo neste trabalho;
- A toda minha família em especial a Ana Maria Gomes Santos, José Jacinto Silva Santos e Suelene Helena Gomes Santos por toda compreensão e ajuda nos momentos mais difíceis sendo essenciais na minha vida;
- A minha madrinha Maria de Loudes Freire, por toda ajuda nesse préríodo;
- Ao Prof Dr Lúcio Castellano do Laboratório de Cultivo e Análise Celular LACEC/CCS da UFPB pela gentileza em conceder as suas instalações para realização das medidas de ângulo de contato e atividade antimicrobiana;
- À Profa. Dra. Maguy Jaber (*Université Pierre et Marie Curie*, Paris VI) pela análise de MET;
- Ao Prof Dr Edson Cavalcanti da Silva Filho e Dra Pollyana Trigueiro do LIMAV/UFPI pelas medidas de termogravimetria e de microscopia eletrônica de varredura;
- Ao IQ-USP pela realização das análises de CHN e de cobre (II);
- Aos meus irmãos (ãs) escolhidos por Deus, Michelle Menezes de Oliveira, Sandra Ana Olímpio, Marcos Wanderson e Rômulo Leal. Pessoas insubstituíveis na minha vida a quem sempre serei grata pelo apoio e momentos compartilhados.
- Aos meus amigos Deyse, Christiano e Alana por todo incentivo e ajuda nessa caminhada;
- Aos amigos do LACOM: Denise, Mariana, Graycyelle, Wanderson, Leandro, Rafael, Luís, Líbia, Deoclécio, Nadja, Laís, Cleibson, Alex, Suellen, Débora, Ana Rita, Juliana, André, Thiago e Kiko.
- Ao Rafael pelas medidas de atividade antimicrobiana e à Mariana e Denise pelo auxílio junto às isotermas.
- Ao Dr Francisco pela parceria e toda contribuição na construção do artigo de revisão da tese.

- Ao Dr Aroldo e Dra Alcielly pelo acompanhamento durante o doutorado.
- Aos Professores da banca de qualificação José Geraldo e Ana Paula pelas contribuições e ensinamentos.
- Ao programa de pós-Graduação em Química da UFPB, pela oportunidade e apoio;
- À todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos transmitidos;
- Ao funcionário Marcos pequeno;
- À equipe Girassol;
- À CNPq pelo incentivo financeiro concedido.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	xv
Lista de abreviações.....	xvii
1. Introdução.....	22
1.1 Objetivos.....	23
1.2 Revisão da Literatura.....	24
1.2.1 Bentonita.....	24
1.2.2Modificação de argilominerais com compostos orgânicos.....	25
1.2.2.1Reação de intercalação.....	26
1.2.2.2 Reação de silanização.....	27
1.3 Aplicações	32
1.3.1 Montmorillonitas aplicadas como adsorventes.....	33
1.3.2 Adsorção de corantes em argilominerais.....	34
1.3.3 Atividade antimicrobiana	38
2. Metodologia experimental.....	41
2.1 Reagentes e solventes	41
2.2 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	42
2.3 Modificação orgânica das superfícies	42
2.3.1 Modificação das bentonitas com etileno sulfeto (S).....	44
2.3.2 Imobilização de etilenodiamina.....	45
2.3.3 Modificação das bentonitas com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e 3- mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS).....	45
2.4 Reações subsequentes.....	46
2.4.1 Imobilização de etilenodiamina nos suportes com etileno sulfeto	46
2.4.2 Imobilização do etileno sulfeto nos suportes modificados com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	46
2.4.3 Imobilização de etileno sulfeto nos suportes com etileno sulfeto	47
2.5 Adsorção do íon metálico	47
2.6 Molhabilidade - Ângulo de contato	47
2.7 Caracterizações	47
2.7.1 Análise química	47
2.7.2 Difratometria de raios X	48
2.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	48
2.7.4 Análise termogravimétrica	48
2.7.5 Microscopias eletrônicas de varredura de transmissão.....	48

2.7.6 Microscopia eletrônica de varredura	49
2.7.7 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio (CHN)	49
2.7.8 UV-Vis do estado sólido.....	49
2.7.9 Medidas de absorção atômica.....	49
2.7.10 Medidas de potencial Zeta.....	49
2.8 Adsorção dos corantes em solução aquosa	50
2.8.1 Influência do pH	50
2.8.2 Influência da dosagem do adsorvente.....	50
2.8.3 Isotermas de tempo.....	50
2.8.4 Isotermas de concentração.....	51
2.9 Modelos cinéticos e de equilíbrio	51
2.10 Atividade microbiana	53
2.10.1 Preparação do inóculo	53
2.10.2 Padronização da densidade microbiana.....	53
2.10.3 Macrodiluição.....	53
2.10.4 Plaqueamento e contagem de colônias	54
3 Resultados e Discussão.....	56
3.1 Caracterizações das bentonitas modificadas com etileno sulfeto e etilenodiamina	56
3.1.1 Composição química e CTC.....	56
3.1.2 Difratometria de raios X (DRX)	56
3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	58
3.1.4 Análise elementar de CHN	59
3.1.5 Análise termogravimétrica	61
3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	63
3.2 Estudo de adsorção	65
3.2.1 Efeito do pH.....	65
3.2.2 Efeito da dosagem do adsorvente	67
3.2.3 Isoterma de tempo	68
3.2.4 Efeito da concentração do corante	70
3.2.5 Caracterizações dos híbridos após interação com o corante	73
3.3 Caracterizações das bentonitas silanizadas e após reação com etileno sulfeto	76
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)	76
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	77
3.3.3 Análise elementar CHN	79
3.3.4 Análise termogravimétrica	81
3.3.5 Microscopia eletrônica varredura	83
3.3.6 Ângulo de contato.....	85

3.3.7 Atividade antibacteriana	86
3.4 Caracterização das bentonitas BENT2, BENT2-S e BENT2-S-S	88
3.4.1 Difratometria de raios X (DRX)	88
3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	89
3.4.3 Análise elementar (CHN)	90
3.4.4 Análise termogravimétrica	91
3.4.5 Microscopia eletrônica varredura	93
3.4.6 Ângulo de Contato.....	94
4. Conclusões.....	96
5. Referências bibliográficas	97
Anexo 1.....	104

Lista de Figuras

Figura 1.1- Estrutura da montmorillonita.....	24
Figura 1.2- Ilustração de uma reação de silanização na superfície do argilomineral (a), nas arestras (b) e na região interlamelar (c).....	28
Figura 1.3- Ilustração dos grupos Q^2 e Q^3	29
Figura 2.1 - Esquema geral das modificações das bentonitas proposta no trabalho.....	43
Figura 2.2 - Esquema da reação de modificação das matrizes inorgânicas com o etileno sulfeto.....	44
Figura 2.3 - Esquema da reação de modificação das bentonitas com o etilenodiamina.....	45
Figura 2.4 - Método utilizado na reação de modificação dos suportes com etileno sulfeto.....	46
Figura 3.1- Difratogramas de raios X das amostras de (i) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-S e (c) BENT1-S-en e (ii) (a) BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-en.* Nontronita.....	57
Figura 3.2 - Espectros de FTIR para (i) (a) bentonita argentina BENT1 e seus sólidos modificados (b) BENT1-S e (c) BENT1-S-en e (ii) (a) bentonita BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-en.....	59
Figura 3.3- Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com o etileno sulfeto (S) e etilenodiamina (en).....	60
Figura 3.4- (i) e (iii) Curvas termogravimétricas e (ii) e (iv) DTG das amostras de (i) e (ii) (a) BENT 1, (b) BENT 1-S, (c) BENT 1-S-en, (iii) e (iv) (a) BENT2, (b)BENT2-S, (c) BENT2-S-en.....	62
Figura 3.5 - Imagens de MET das amostras de (a) BENT1, (b) BENT1-S, (c)BENT2 e (d) BENT2-S.....	64
Figura 3.6 - Efeito do pH sobre a adsorção do (i) azul de remazol e do (ii) amarelo de remazol nos sólidos modificados a 298 ± 1 K.....	66
Figura 3.7 - Medidas de potencial Zeta dos sólidos modificados	66
Figura 3.8 - Efeito da dosagem dos adsorventes para os sólidos modificados (a) BENT1-S-en e (b) BENT2-S-en na adsorção do azul de remazol.....	67
Figura 3.9 - Efeito da dosagem dos adsorventes para os sólidos modificados (a) BENT1-S-en e (b) BENT2-S-en na adsorção do amarelo de remazol.....	67
Figura 3.10 – Isotermas de tempo experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para a adsorção do azul de remazol nas amostras (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en, a 500 mg L^{-1} , pH $6,8$ e 298 ± 1 K.....	68
Figura 3.11 -Ajustes dos dados da cinética de adsorção do amarelo de remazol aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich	

para as amostras (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en, a 500 mg L^{-1} , pH 6,8 e $298 \pm 1 \text{ K}$	69
Figura 3.12 – Isotermas de equilíbrio experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para a adsorção do azul de remazol para os sólidos (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en a 298 K e pH 6.8. As imagens inseridas referem-se aos sólidos antes e após adsorção.	71
Figura 3.13 - Isotermas de equilíbrio experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para a sorção do amarelo de remazol para os sólidos (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en 298 K e pH 6.8.....	72
Figura 3.14- (i) Espectros de infravermelho dos sólidos antes e após a remoção do azul de remazol (az) e (ii) os difratogramas para (a) BENT1-S-en, (b) BENT1-S-en-az, (c) BENT2-S-en e (d) BENT2-S-en-az.....	73
Figura 3.15- (i) Espectros de infravermelho dos sólidos antes e após a remoção do amarelo de remazol (am) e (ii) os difratogramas para (a) BENT1-S-en, (b) BENT1-S-en-am, (c) BENT2-S-en e (d) BENT2-S-en-am.....	74
Figura 3.16- Espectros UV-vis no estado sólido para (a) BENT1-S-en, (b) BENT2-S-en, (i) antes, (ii) após a adsorção do corante azul de remazol e (iii) com o amarelo de remazol.....	75
Figura 3.17- Difratogramas de raios X das amostras (i) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-AP e (c) BENT1-AP-S e (ii) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-MPTMS e (c) BENT1-MPTMS-S.....	76
Figura 3.18- Espectros de IV para (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-AP e (c) BENT1-AP-S.....	78
Figura 3.19 - Espectros de IV para (a) BENT1, e seus sólidos modificados (b) BENT1-MPTMS e (c) BENT1-MPTMS-S.....	79
Figura 3.20 - Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com 3-aminopropiltrimetoxisilano e etileno sulfeto.....	80
Figura 3.21 -Curvas termogravimétricas (i) e (iii); DTG (ii) e (iv); (a)BENT1, (b)BENT1-AP e (c)BENT1-AP-S e (iii) e (iv) (a)BENT1, (b)BENT1-MPTMS e (c)BENT1-MPTMS-S.....	82
Figura 3.22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos (I) BENT1, (II) BENT1-AP, (III) BENT1-AP-S, (IV) BENT1-MPTMS e (V) BENT1-MPTMS-S.....	84
Figura 3.23 - Imagens de ângulo de contato para os sólidos I) BENT1, (II) BENT1-AP, (III) BENT1-AP-S, (IV) BENT1-MPTMS e (V)BENT1-MPTMS-S.....	85

Figura 3.24- Gráfico do crescimento para <i>Staphylococcus aureus</i> para o sólido precursor argentina (i) (a) BENT1-Cu-12,5, (b) BENT1-Cu-25, (c) BENT1-Cu-50, (d) BENT1-Cu-100, (ii) (a) BENT1-AP-Cu-12,5, (b) BENT1-AP-Cu-25, (c) BENT1-AP-Cu-50, (d) BENT1-AP-Cu-100 e (iii) (a) BENT1- MPTMS-Cu-12,5, (b) BENT1- MPTMS-Cu-25, (c) BENT1- MPTMS-Cu-50, (d) BENT1- MPTMS-Cu-100.....	86
Figura 3.25- Difratogramas de raios X das amostras (a) bentonita argentina (BENT2) e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.....	89
Figura 3.26 - Espectro de IV para (a) BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.....	90
Figura 3.27 - Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com etileno sulfeto.....	91
Figura 3.28- Curvas termogravimétricas e DTG i) e ii) (a) BENT2 (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.....	92
Figura 3.29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos (I) BENT2, (II) BENT2-S e (III) BENT2-S-S.....	93
Figura 3.30 - Imagens de ângulo de contato para os sólidos I) BENT2, (II) BENT2-S e (III) BENT2-S-S.....	94

Lista de tabelas

Tabela 1. 1- Classificação dos corantes com base na estrutura química.....	34
Tabela 3.1- Composição química das bentonitas BENT1 e BENT2.....	56
Tabela 3.2- Valores de espaçamento basal (d) das bentonitas e dos sólidos modificados.	
.....	58
Tabela 3.3 -Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) contidos nas amostras das bentonitas organofuncionalizadas com etileno sulfeto, etilenodiamina e etileno sulfeto-etilenodiamina.....	60
Tabela 3.4 -Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com etileno sulfeto e etilenodiamina e intervalos de temperatura.....	63
Tabela 3.5- Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de remazol nos sólidos BENT1-S-em e BENT2-S-en, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, a 500mg L^{-1} , pH 6,8 e $298 \pm 1\text{ K}$	69
Tabela 3.6- Parâmetros cinéticos da adsorção do amarelo de remazol nos sólidos BENT1-S-en e BENT2-S-en, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich a 500 mg L^{-1} , pH 6.8 e $298 \pm 1\text{ K}$	70
Tabela 3.7- Parâmetros de adsorção do azul de remazol para os sólidos modificados a pH 6,8 e $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim.....	71
Tabela 3.8- Parâmetros de adsorção do amarelo de remazol para os sólidos modificados a pH 6,8 e $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim.....	72
Tabela 3.9- Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) quantidade nos sólidos modificados.....	80
Tabela 3.10- Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com 3-aminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilanono intervalos de temperatura.....	83
Tabela 3.11 - Quantidades de Cu^{2+} adsorvidas no sólido precursor e nas matrizes modificada.....	88

Tabela 3.12- Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) determinadas nos sólidos BENT2-S e BENT2-S-S.....91

Tabela 3.13- Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com etileno sulfeto nos intervalos de temperatura.....92

Lista de abreviações

BENT1 - Bentonita sódica

BENT2 - Bentonita cárlica, conhecida comercialmente como aço AP.

BENT1-S - Bentonita sódica modificada com etileno sulfeto.

BENT2-S - Bentonita cárlica modificada com etileno sulfeto.

BENT1-en - Bentonita sódica modificada com etilenodiamina.

BENT2-en - Bentonita cárlica modificada com etilenodiamina.

BENT1-AP - Bentonita sódica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano.

BENT2-AP - Bentonita cárlica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano.

BENT1-MPTMS - Bentonita sódica modificada com 3- mercaptopropiltrimetoxissilano.

BENT2-MPTMS - Bentonita cárlica modificada com 3- mercaptopropiltrimetoxissilano.

BENT1-S-en - Bentonita sódica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina.

BENT2-S-en - Bentonita cárlica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina.

BENT1-AP-S - Bentonita sódica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT2-AP-S - Bentonita cárlica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT1-MPTMS-S- Bentonita sódica modificada com 3- mercaptopropiltrimetoxissilano com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT2-MPTMS-S - Bentonita cárlica modificada com 3- mercaptopropiltrimetoxissilano com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT1-S-S - Bentonita sódica modificada com etileno sulfeto com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT2-S-S - Bentonita cárlica modificada com etileno sulfeto com reação subsequente com etileno sulfeto.

BENT1-AP-Cu - Bentonita sódica modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano com reação de retenção do íon de cobre.

BENT1-MPTMS-Cu - Bentonita sódica modificada com 3- mercaptopropiltrimetoxissilano com reação de retenção do íon de cobre.

BENT1-S-en-am- Bentonita sódica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina com amarelo de remazol.

BENT2-S-en-am- Bentonita cálctica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina com amarelo de remazol.

BENT1-S-en-az- Bentonita sódica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina com azul de remazol.

BENT2-S-en-az- Bentonita cálctica modificada etileno sulfeto com reação subsequente com etilenodiamina com azul de remazol.

DRX- Difratometria de raio-X.

IV- Espectroscopia na região do infravermelho.

TG - Análise termogravimétrica.

MET- Microscopia eletrônica de varredura de transmissão.

MEV- Microscopia eletrônica de varredura.

CHN- Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

UV-Vis- Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Resumo

Os argilominerais, como a montmorillonita (MMT), têm sido aplicados para remoção de compostos tóxicos do meio ambiente. Apesar da MMT apresentar pouca interação com compostos aniónicos, as suas propriedades adsorptivas são alteradas após modificação química. Neste trabalho, duas amostras de bentonita (BENT_x, x = 1, 2) com capacidades de troca catiônica de 88,2 e 72,8 cmol (+) Kg⁻¹ reagiram com etileno sulfeto (S), etilenodiamina (en), 3-aminopropiltrimetoxisilano e o mercaptopropiltrimetoxissilano, cujos compostos foram aplicados como adsorventes para remoção dos corantes azul e amarelo de remazol em solução aquosa e como agentes antibacterianos após incorporação de cobre (II). Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise elementar de CHN, termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e TEM) e medidas de molhabilidade através do cálculo de ângulo de contato. Nos testes de adsorção dos corantes foram avaliados parâmetros como pH, dosagem do adsorvente, tempo de reação e concentração inicial do corante. Os sólidos obtidos após reação com etileno sulfeto tiveram os espaçamentos basais (d₀₀₁) da fase MMT alteradas de 1,25 nm para 1,54 e 1,42 nm para os sólidos BENT1-S e BENT2-S, respectivamente, indicando a intercalação do material orgânico. Após a reação subsequente com etilenodiamina, o espaçamento basal da MMT foi de 1,34 e 1,31 nm para BENT1-S-en e BENT2-S-en, respectivamente. Os espectros de absorção na região infravermelho sugerem indicaram novas bandas em 2934 e 2855 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos de C-H, respectivamente. Os resultados de CHN e termogravimetria sugeriram a imobilização do etileno sulfeto e da etilenodiamina nas bentonitas. Os ensaios adsorptivos para o azul e amarelo de remazol em pH 6,8 sugeriram remoção máxima de 42,5 e 64,8 mg g⁻¹ em BENT1-S-en em 300 min, e de 40,3 e 43,1 mg.g⁻¹ para BENT2-S-en em 450 min. Os sólidos BENT1-AP e BENT1-MPTMS formaram materiais híbridos de intercalação com espaçamentos basais de 1,85 e 1,36 nm, respectivamente. Após interação com etileno sulfeto, os percentuais de carbono foram de 13,86% e 20,24% para BENT1-MPTMS-S e BENT1-AP-S, respectivamente, comprovando a imobilização sugerida. As medidas de ângulo de contato indicaram a formação de materiais hidrofóbicos com ângulos em torno de 100°. Os sólidos silanizados foram saturados com íons de cobre (II) e aplicados como agentes antimicrobianos frente a bactéria *Staphylococcus aureus* cujos valores de concentração inibitória foram de 50 e 25 mg mL⁻¹ para os materiais silanizados com mercaptopropil e aminopropiltrimetoxissilano, respectivamente e para a bentonita saturada com o íon de cobre(II) de 50 mg mL⁻¹. A bentonita BENT2 interagiu com etileno sulfeto em duas etapas consecutivas de reação originando possivelmente material exfoliado após a segunda reação. As diversas reações propostas originaram materiais híbridos da bentonita para uso como adsorventes e materiais antimicrobianos.

Palavras-Chaves: Bentonita, etileno sulfeto, adsorção, corantes aniónicos, agentes antimicrobianos.

Abstract

Clay minerals, such as montmorillonite (MMT), have been applied to remove toxic compounds from the environment. Although MMT has little interaction with anionic compounds, its adsorptive properties change after chemical modification. In this work, two bentonite samples (BENT_x, x = 1, 2) with cation exchange capacities of 88.2 and 72.8 cmol (+) Kg⁻¹ reacted with ethylene sulfide (S), ethylenediamine (en), 3 - aminopropyltrimethoxysilane and mercaptopropyltrimethoxysilane, whose compounds were applied as adsorbents for remazol blue and yellow dyes removal from aqueous solution and as antibacterial agents after copper (II) incorporation. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, CHN elemental analysis, thermogravimetry (TG), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and contact angle and wetting measurements. In dye adsorption tests parameters such as pH, adsorbent dosage, reaction time and initial dye concentration were evaluated. The solids obtained after the reaction with ethylene sulfide, spacing spacing (d_{001}) of the MMT changed from 1.25 nm to 1.54 and 1.42 nm for BENT1-S and BENT2-S solids, respectively, indicating the intercalation of organic moieties. After the subsequent reaction with ethylenediamine, the basal spacing of the MMT was 1.34 and 1.31 nm for BENT1-S-en and BENT2-S-en, respectively. Infrared spectra (FTIR) presented new bands at 2934 and 2855 cm⁻¹ attributed to CH asymmetric and symmetrical stretching, respectively. The results of CHN and thermogravimetry suggest the immobilization of ethylene sulfide and ethylenediamine in the bentonites. Adsorption tests for Remazol blue and yellow at pH 6.8 suggested maximum removal of 42.5 and 64.8 mg g⁻¹ in BENT1-S-en in 300 min and 40.3 and 43.1 mg.g⁻¹ for BENT2-S-en in 450 min. BENT1-AP and BENT1-MPTMS solids originated intercalation hybrids with basal spacing of 1.85 and 1.36 nm, respectively. After interaction with ethylene sulfide, the carbon percentages were 13.86% and 20.24% for BENT1-MPTMS-S and BENT1-AP-S, respectively, suggesting the proposed immobilization. Wetting measurements indicated the formation of hydrophobic materials with contact angles around 100°. The indicated solids were saturated with copper (II) ions and applied as antimicrobial agents against the *Staphylococcus aureus* bacteria whose inhibitory concentration values were 50 and 25 mg mL⁻¹ for the indicated materials with mercaptopropyl and aminopropyltrimethoxysilane, respectively and for bentonite saturated with 50 mg mL⁻¹ copper (II) ion. BENT2 sample interacted with ethylene sulfide in two consecutive reaction steps possibly leading to exfoliated material after the second reaction. The various proposed reactions originated bentonite hybrid materials for their use as adsorbents and antimicrobial materials.

Keywords: Bentonite, ethylene sulfide, adsorption, anionic dyes, antimicrobial materials

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Um dos problemas ambientais é a contaminação da água por efluentes industriais principalmente originários derivados de indústrias têxteis, uma vez que são liberados de 5 a 10% de corantes nos ecossistemas aquáticos, quantidades essas que representam um risco significativo tanto para a saúde humana como para a biodiversidade (HUANG et al, 2017). Os corantes são nocivos mesmo em baixas concentrações e durante sua degradação são capazes de gerar compostos tóxicos com características carcinogênicas e não biodegradáveis. Por conta disso, essa problemática tem despertado o interesse de muitos pesquisadores pela busca do desenvolvimento de novos sólidos que atuem na adsorção desses contaminantes.

Um dos importantes adsorventes é a montmorillonita que têm sido modificada por diferentes rotas para ser aplicada na remoção de compostos tóxicos como os corantes sintéticos do meio ambiente (GO'K et al, 2010; (AGUIAR et al., 2017). Desta forma, os materiais híbridos derivados de montmorillonita foram obtidos nos últimos anos, em função da necessidade de novos materiais com funções múltiplas, que alterando sua carga da superfície contribui para uma melhor interação com espécies aniónicas incluindo os corantes (THUE et al., 2018); (TALEB et al, 2018).

Outra temática abordada nesse trabalho refere-se ao desenvolvimento de materiais antimicrobianos. De fato, tem sido comprovado a resistência das bactérias aos antibióticos, uma vez que estas desenvolveram ao longo do tempo vários mecanismos de defesa. Nessa direção os argilominerais têm sido estudado pelas suas propriedades antimicrobianas (ZARATE-REYES et al., 2018). Dentre os materiais antibacterianos inorgânicos mais utilizados destaca aqueles modificados através de troca iônica com a matriz inorgânica com íons de metais pesados como Ag^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} (BAGCHI et al., 2013) (HOLE et al., 2013).

O interesse nos argilominerais se deve às suas características físicas e químicas envolvendo composição química, carga elétrica, estrutura em camadas e dimensões na direção do empilhamento em escala manométrica que resulta em elevada capacidade de troca catiônica, adsorção, propriedades de intercalação e expansão (MO et al., 2018), aliado ao fato de serem também de fácil acesso e manuseio, baixo custo e, em sua maioria, compatíveis biologicamente (LI et al., 2018).

Os sítios ativos desses materiais podem, portanto, interagir com outros íons (os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos) em solução através de troca iônica ou por

intercalação de compostos orgânicos ou organometálicos na interface sólido/líquido sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas e, ao mesmo tempo, promova a melhoria das propriedades do sólido precursor (WU et al, 2015).

Nesta perspectiva, para determinados processos físico-químicos, o presente trabalho visa obter sólidos multifuncionais a partir de duas amostras de bentonitas, com diferentes capacidades de troca catiônica, como sólidos precursores para obtenção matrizes organofílicas, as quais foram aplicadas como: adsorventes para corantes aniónicos e como materiais antimicrobianos frente à bactéria *Staphylococcus aureus*, uma vez que os argilominerais têm sido apontados como os sólidos mais promissores, devido sua toxicidade mais baixa, neste tipo de aplicação.

Para tanto, neste trabalho duas bentonitas foram aplicadas como matrizes para reações de organofuncionalização, via interação direta, com etileno sulfeto e etilenodiamina ou a partir da silanização via os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano e mercaptopropiltrimetoxissilano. Levando em consideração que a bentonita é formada basicamente por montmorillonita, um filossilicato de alumínio do tipo 2:1, composta por uma folha octaédrica entre duas folhas de tetraedros de sílicio, onde ocorre substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} e Fe^{2+} na folha octaédrica resultando em uma carga negativa, esta por sua vez é estabilizada por cátions de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} localizado no espaço interlamelar (QUEIROGA et al, 2019).

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral investigar a síntese de híbridos inorgânico-orgânicos derivados da montmorillonita para uso como adsorventes e como agentes sólidos antibacterianos.

Nesse sentido os objetivos específicos desse trabalho foram:

- 1) Obter matrizes híbridas pela reação de duas amostras distintas de bentonitas com diferentes capacidades de troca catiônica com as moléculas de etileno sulfeto e etilenodiamina;
- 2) Obter matrizes híbridas modificadas organicamente a partir duas amostras distintas de bentonitas mediante reações com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano e o mercaptopropiltrimetoxissilano;
- 3) Obter matrizes híbridas pela reação subsequente com etilenodiamina nas matrizes modificadas com etileno sulfeto;

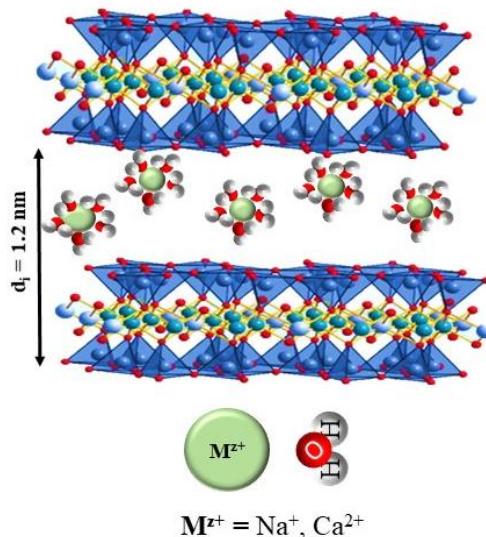
- 4) Obter as isotermas de adsorção de corantes aniónicos selecionados nos materiais híbridos obtidos.
- 5) Realizar testes antimicrobianos com as bactérias *Staphylococcus aureus* frente às matrizes modificadas organicamente e contendo o íon de cobre (II) em sua composição.

1.2 Revisão da Literatura

1.2.1 Bentonita

Bentonita é composta por uma mistura de argilominerais em que a fase preponderante é uma esmectita, mais precisamente montmorillonita (KAUSAR et al., 2018). A montmorillonita é um dos minerais argilosos mais abundantes e investigados e foi encontrada, primeiramente em Montmorillon na França em 1896 (WYPYCH et al, 2004), daí a sua denominação. Este argilomineral faz parte da classe dos filossilicatos do tipo 2:1 e pertence ao subgrupo das esmectitas dioctaédricas. A unidade estrutural básica da montmorillonita consiste de duas folhas contendo Si (IV) tetraédricamente coordenado à oxigênios e uma folha octaédrica com átomos de Al(III) ou Mg(II) com composição química de meia célula unitária $Si_4(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_{2-y}(Na,Ca)_nH_2O$. Uma ilustração da sua estrutura é apresentada na Figura 1.1.

Figura 1.1- Estrutura da montmorillonita.



A substituição isomórfica dentro das camadas do silicato, entre Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas e Al^{3+} por Mg^{2+} na camada octaédrica, resulta em uma carga global negativa na lamela, compensada pelos cátions interlamelares como Na^+ e Ca^{2+} , para neutralizar o excesso de carga negativa. Os íons interlamelares podem ser trocados por outros cátions em solução. A quantidade de sítios que podem ser trocados caracteriza a capacidade de troca catiônica (CTC) do argilomineral, que é uma propriedade importante destes sólidos tendo em vista que pela troca de cátions, o argilomineral é quimicamente modificado influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. (RATHNAYAKE et al, 2015). A CTC da montmorillonita está entre 80 - 120 $\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$.

A característica hidrofílica da superfície da argila permite que a água e outras moléculas polares se intercalem nos espaços interlamelares (BEE et al, 2018). As espécies de cátions hidratados afetam o espaço interlamelar, a área de superfície, adsorção, inchaço, dispersão e outras propriedades da montmorillonita. Outros cátions estão no espaço interlamelar na montmorillonita como Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , etc que podem originar diferentes propriedades nas superfícies do argilomineral (WU et al, 2015).

A montmorillonita é muito usada para obter compostos híbridos devido à sua troca catiônica, maciez, alta resistência a solventes, boa resistência mecânica e elevada capacidade de exfoliação (BERTUOLI et al, 2014).

1.2.2Modificação de argilominerais com compostos orgânicos

A modificação de superfícies dos argilominerais com grupos orgânicos provou ser um passo importante para suas aplicações industriais, tais como em nanocompósitos poliméricos e liberação de fármacos (BUI et al., 2018); (LARRAZA et al., 2011). De um lado, várias rotas podem ser empregadas para a modificação de argilominerais como adsorção, troca iônica com cátions orgânicos, ligações de ânions orgânicos (principalmente nas extremidades), intercalação de compostos orgânicos, polimerização intra e interparticular, delaminação e reagregação de esmectitas (BETEGA et al, 2008). Por outro lado, as espécies orgânicas podem interagir com a matriz sólida por diferentes tipos de ligação como ligações covalentes, ligações de hidrogênio, interação íon-dipolo, reações ácido-base, transferência de carga e forças de Van der Waals, entre outras,

resultando na formação de materiais híbridos os quais apresentam características e estabilidade distintas da matriz do silicato precursora. (RUIZ-HITZKY et al, 2005).

Desta maneira uma diversidade de reações de modificação caracteriza o comportamento dos argilominerais 2:1, por exemplo, as moléculas hidratadas no espaçamento interlamelar das esmectitas, como na montmorillonita, podem ser deslocadas por muitas moléculas orgânicas polares, fazendo com que estes ligantes orgânicos neutros possam formar complexos com os cátions interlamelares, bem como cátions inorgânicos que podem atuar como pilares aumentando o espaçamento interlamelar (LEE & TIWARI, 2012).

Os cátions interlamelares podem ainda ser trocados por vários tipos de cátions orgânicos. Os íons de aquilamônio, principalmente os íons quaternários de alquilamônio, são os mais utilizados para modificação de bentonitas visando aplicações industriais (KEROLLY et al., 2018). Outro grupo de combinações orgânicas consiste na interação com corantes, complexos inorgânicos catiônicos, fármacos, metalporfirinas, entre outros (REN et al., 2018), (CAVALCANTI et al, 2019).

Tendo em vista, portanto, a diversidade de reações das espécies orgânicas com montmorillonita, será dada ênfase aos dois tipos principais de processos interativos que envolvem a intercalação e silanização, dentro destas categorias de reações.

1.2.2.1Reação de intercalação

O processo de intercalação em silicatos lamelares, entre eles a montmorillonita, consiste em uma reação reversível de inserção de espécies convidadas ou hóspedes na região interlamelar do filossilicato causando uma modificação estrutural do hospedeiro. As espécies hóspedes não são distribuídas aleatoriamente, mas ocupam posições pré-determinadas pela estrutura do material hospedeiro (GOLD, 2014).

A pesquisa de intercalação de compostos orgânicos no espaço interlamelar em montmorillonita foi iniciada em 1920, após a introdução da difração de raios-X em 1913 (PAIVA et al, 2008). Um dos primeiros trabalhos foi a partir de Smith, em 1934, sobre as interações com nicotina (Betega et al., 2008).

No processo de intercalação o suporte inorgânico pode ainda ser exposto inicialmente a uma pré-expansão de suas lamelas e o intercalante se acomoda na região interlamelar de três maneiras diferentes: (i) paralelamente as lamelas, neste caso o valor encontrado para o espaçamento basal aumenta um pouco em relação ao espaçamento

original da matriz; (ii) inclinado em que o aumento do espaçamento basal é intermediário; e (iii) verticalmente, neste caso a acomodação do intercalante promove um aumento significativo no espaço interlamelar. (ENNAJIH et al, 2012).

Os principais mecanismos envolvidos na intercalação de compostos orgânicos em argilominerais são a troca iônica com cátions dispostos em solução (ZHU et al, 2015) ou interação do tipo íon-dipolo na qual espécies polares como álcoois, amidas e aminas, por exemplo, se fixam aos cátions interlamelares onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions trocáveis em meio aquoso ou na presença de outro solvente, coordenação do íon interlamelar com a espécie orgânica (PAIVA, et al., 2008).

No que se refere à natureza dos compostos orgânicos que reagem por intercalação em montmorillonitas, pode se citar moléculas polares como álcoois (BEALL e GOSS, 2004), aminas (BHUYAN et al, 2014), aldeídos, corantes catiônicos (RAHA et al, 2012), polímeros (MASSINGA JR. et al, 2010) e biopolímeros (GIANNAKAS et al, 2015), proteínas (YU et al, 2013), agentes sililantes (BERTUOLI et al, 2014), entre outros.

Desta forma, uma grande diversidade de reações da montmorillonita foi estudada nos últimos anos. Uma breve descrição de algumas destas reações será dada com ênfase para silanização.

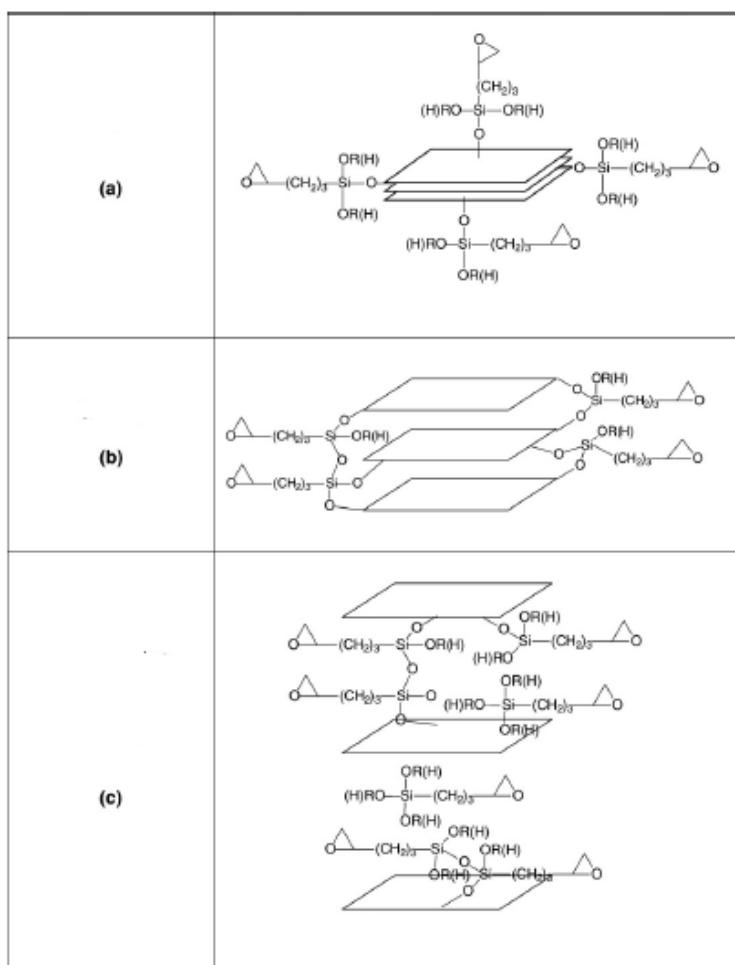
1.2.2.2 Reação de silanização

A reação de silanização é originada pelo ancoramento de silanos na superfície dos argilominerais através de ligações covalentes (BEE et al., 2018). Em comparação com intercalação com agentes tensoativos, a modificação usando organossilano baseia-se na reação de condensação entre os silanóis resultante da hidrólise do organossilano e os grupos SiOH e/ou Al-OH do argilomineral (ASGARI et al, 2017).

Os primeiros silanos a serem utilizados com argilominerais foram cloro silanos desde os trabalhos precursores nesta área por Ruizky e Rojo (1980). Posteriormente alcoxissilanos do tipo $(RO)_3Si(CH_2)_3X$, sendo R um radical alquila e X é uma função do tipo Cl, SH, NH₂, NCO, NH(CH₂)₂NH₂, entre outros, foram utilizados (H. He et al., 2013). O número de grupos funcionais do silano também tem uma importante influência sobre a estrutura dos produtos silanizados.

A interação da montmorillonita com o organosilano através dos silanóis pode ocorrer na superfície externa do argilomineral sem alterar o espaçamento basal, ou pode ocorrer no espaço intercalar ou bordas da argila, proporcionando expansão do espaçamento basal, conforme ilustra Figura 1.2 (BEE et al., 2018).

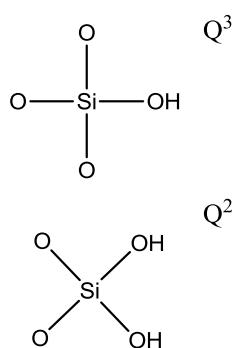
Figura 1.2- Ilustração de uma reação de silanização na superfície do argilomineral (a), nas arestas (b) e na região interlamelar (c).



A elevada proporção de grupos hidroxila localizados nas extremidades das arestas, desempenha um papel importante na silanização. Desta forma diferentes mecanismos interativos podem atuar conjuntamente, como na montmorillonita, em que no geral o silano é intercalado na região interlamelar. Assim para este argilomineral, todas as superfícies externa, interna e extremidade são sítios reativos sob condições suaves (H. He et al., 2013).

De fato diversos estudos (HERRERA et al., 2004), (DANIEL, FROST, & ZHU, 2008) sugeriram que as extremidades (os OH terminais) da montmorillonita são sítios reativos para interação com silano. Uma importante evidência deste aspecto foi dada através de RMN de ^{29}Si , em que a se observou uma diminuição dos grupos Q^2 com um aumento na intensidade das espécies Q^3 após silanização (LIPPMAA et al., 1980). Neste caso, o sinal Q^2 corresponde aos átomos de Si situados nas bordas e a silanização bem sucedida resultou em uma mudança no ambiente em torno do Si nos grupos Q^2 e Q^3 estruturas apresentados na Figura 1.3. Estes resultados mostram que os OH terminais são sítios mais reativos do que os outros sítios. Estes estudos também demonstram que o silano trifuncional reagiu nas extremidades do sólido e na região interlamelar na forma de oligômeros, enquanto que o derivado monofuncional se ligou seletivamente nas folhas individuais (HERRERA et al., 2004).

Figura 1.3- Ilustração dos grupos Q^2 e Q^3 .



Alguns estudos têm demonstrado que a concentração do silano, tempo de reação e temperatura são fatores fundamentais para a quantidade de silano incorporado na matriz da montmorillonita, isso foi observado em trabalhos anteriores (W. HE et al., 2013) (PISCITELLI et al., 2010). Outro fator importante é a polaridade e a constante dielétrica do solvente. Alguns trabalhos demostram que solventes polares facilitam a entrada no agente sililante no espaçamento interlamelar como sua interação nas bordas do argilomineral. O silano incorporado nos produtos de silanização inclui o silano fisicamente adsorvido, o covalentemente ligado nas superfícies interna e externa e silano intercalada. A silanização ocorreu em duas etapas, isto é, por adsorção e por intercalação, seguida pela reação de condensação. Este procedimento depende diretamente da energia de superfície do solvente como um meio de dispersão. (ASGARI

& SUNDARARAJ, 2018b) (SHANMUGHARAJ, YOP, & HUN, 2006) (W. HE et al., 2013) (SU et al., 2013).

A obtenção de sólidos hidrofóbicos através do processo de silanização passa pelo desafio de encontrar o meio reacional apropriado que propicie o aumento do espaçamento basal (ASGARI & SUNDARARAJ, 2018b). Por exemplo, quando as reações foram conduzidas em uma mistura de etanol-água e vapor de silano, respectivamente, o silano foi intercalado na montmorillonita. De fato, os produtos silanizados por deposição de vapor mostraram espaçamento basal maiores do que os preparados em mistura etanol-água, devido ao grau diferente de hidrólise do silano nos dois sistemas. Desta forma, quando a silanização ocorre em fase gasosa, primeiramente o silano foi intercalado e, depois aconteceram a hidrólise e a condensação. No sistema de etanol-água, inicialmente o silano hidrolisa formando oligômeros de siloxano, o que resulta na dificuldade para intercalação de oligômeros volumosos. Isto explica porque houve intercalação do silano na montmorillonita quando na reação em fase gasosa do que na mistura de etanol-água (SHEN et al., 2007).

Outro aspecto se refere à intercalação direta do silano no espaço interlamelar da montmorillonita, cujo aumento no espaçamento basal é acompanhado por medidas de difratometria de Raios-X (BEE et al., 2018). Por exemplo, o espaçamento basal aumentou de 1,2 nm na montmorillonita pura para 1,8 nm depois da reação da montmorilonita com 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007, 2009). Enquanto isso, os sinais das espécies de silício T^2 $[\text{Si}(\text{OSi}^*)_2(\text{OR}')\text{R}]$ e T^3 $[\text{Si}(\text{OSi}^*)_3\text{R}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{R}' = \text{H}$ ou CH_2CH_3) foram detectados nos espectros de RMN/MAS de ^{29}Si , o que implica a formação de oligômeros de polissiloxano na região interlamelar. Infelizmente, o sinal Q^2 não foi observado em montmorilonitas naturais, dificultando a caracterização quanto à entrada do silano nas extremidades.

O número de grupos funcionais no silano também tem uma importante influência sobre a estrutura dos produtos silanizados. SHEN et al. (2007) relataram que montmorillonita funcionalizada com APTES, um silano trifuncional, apresentou um espaçamento basal de 1,95 nm, com um arranjo em bicamada, enquanto que com silanos monofuncionais, o espaçamento basal foi de 1,47 nm, em consonância com um arranjo das espécies em monocamada. Para silano monofuncional como, por exemplo o trimetilclorosilano (TMCS), o silanol pode reagir de duas possíveis maneiras, isto é, por condensação com o OH da superfície ou com outra molécula de silano hidrolisado. Para

trifuncional silano como APTES, a literatura aponta mais de dez possíveis formas de condensação pode ocorrer entre silano e o sólido, e as moléculas de silano hidrolisado, resultando em uma estrutura complexa dos produtos de silanização (HE et al., 2013).

Por outro lado, a quantidade de silano incorporada foi aumentada na montmorilonita ativada por tratamento ácido, devido ao aumento de grupos hidroxilas gerados. Estudos também reportam a combinação de diferentes reações para aumentar a quantidade de espécies ancoradas no argilomineral como a combinação da ativação ácida e a silanização (AMICO et al, 2014).

Diversos estudos anteriores demonstraram que o espaçamento máximo basal da montmorillonita organofílica aumentava quando ocorria um aumento no comprimento da cadeia alquilica, como por exemplo nas reações com íons de alquiamônio (BRITO, FONSECA, & JABER, 2018). No entanto, este tipo de relação positiva entre o comprimento da cadeia orgânica e o espaçamento basal não foi encontrado na silanização da montmorillonita com diferentes silanos. PISCITELLI et al. (2010) relataram que quanto maior for a cadeia de molécula orgânica do aminossilano menor foi o espaço basal observado nas montmorillonitas silanizadas. Estudos de dinâmica molecular mostraram que as interações entre as moléculas do silano (por exemplo, por ligações de hidrogênio intermoleculares) entre a montmorillonita e grupo NH_2 do silano são importantes fatores para controlar o espaçamento basal (PISCITELLI et al., 2010).

A silanização de bentonita contendo montmorillonita como fase preponderante foi realizada utilizando mercaptopropiltrimetoxissilano como agente de funcionalização em condições anidras (GUIMARÃES et al., 2009). Embora este silano seja menos utilizado, alguns relatos para silanização de argilominerais têm sido descritos. No caso da bentonita, o agente sililante foi intercalado e a quantidade de grupos ancorados tendo sido de $1,76 \text{ mmol g}^{-1}$ de bentonita. O material modificado apresentou boa capacidade de interação com íons de Ag^+ em solução.

Outro trabalho (SILVA et al., 2014) relata o uso de mercaptopropil montmorillonita e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano como agentes para síntese de nanocompositos com cloreto de polivinil. Ambos produtos silanizados formaram materiais esfoliados do polímero na matriz.

As montmorillonitas silanizadas com diferentes agentes sililantes foram utilizadas na síntese de nanocompositos com borracha de acrilonitrilo butadieno (GE et al., 2015). O agente mercaptopropiltrimetoxissilano mostrou efeito atraente no módulo mecânico, propriedades tribológicas e capacidade de intumescimento. Incorporação de

bis-[3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfureto resultou em maior alongamento na ruptura. Com octadeciltrimetoxissilano, a temperatura de degradação do nanocompósito foi significativamente elevado.

Alguns trabalhos reportam a utilização da silanização como alternativa para incorporar polímeros hidrofóbicos nas matrizes dos argilominerais (Bee et al., 2018)(ASGARI & SUNDARARAJ, 2018a),(VARGAS, MONTIEL, & VÁZQUEZ, 2016), (ROMANZINI et al, 2015). Romanzini e colaboradores avaliaram a inflamabilidade térmica dos compostos poliéster nas montmorillonitas silanizadas, observaram que as amostras silanizadas foram as que obtiveram os melhores resultados de interação com a resina de poliéster, com maior temperatura de deflexão térmica (ROMANZINI et al, 2015).

Desta forma nos últimos anos as pesquisas vêm demonstrado que a silanização é uma importante rota de reação para a funcionalização de argilominerais para obter sólidos funcionais para a adsorção de metais, corantes, fármacos, fenóis e biomoléculas, dentre outras finalidades (KOSTENKO et al, 2019), (WAMBA et al., 2018), (BUI et al., 2018), (ANIRUDHAN, DIVYA, & NIMA, 2013), (QUEIROGA et al., 2019).

1.3 Aplicações

Os argilominerais na forma pura, como a montmorillonita, são amplamente utilizados na indústria de processos químicos como catalisadores heterogêneos, adsorventes, como refino de petróleo, petroquímica e química fina de produção, separação de resíduos tóxicos e radioativos, redução da poluição atmosférica e purificação de efluentes (MINTOVA et al, 2015). No que se refere aos híbridos orgânicos derivados de montmorillonita uma visão geral da literatura mostra aplicações em diferentes domínios como na catálise, na adsorção, como nanocompósitos com polímeros para materiais na indústria automotiva, sensores ou materiais relacionados com a óptica, na eletrônica, cosméticos, carregadores de fármacos e remediação ambiental, entre outras. No entanto, o potencial de aplicações de compostos lamelares híbridos ainda é consideravelmente grande (FERNANDES et al, 2014).

1.3.1 Montmorillonitas aplicadas como adsorventes

Muitas águas residuais geralmente contêm ambos os poluentes orgânicos e inorgânicos, que basicamente necessitam de tratamento antes de serem liberados para o ambiente devido a seus impactos nocivos para a saúde humana e aos ecossistemas (RATHNAYAKE et al, 2015).

Argilominerais do tipo 2:1 como é o caso da montmorillonita, tem sido especialmente útil para a remoção de compostos tóxicos do meio de ambientes aquáticos. As interações entre os íons metálicos e a montmorillonita pode ocorrer por diferentes processos. A troca iônica no espaço intercalar é um mecanismo possível, resultante das interações entre íons metálicos e cargas negativas permanentes que levam a complexos. O outro mecanismo é a formação de complexos de esfera interna através dos grupos SiO₄⁴⁻ e AlO₄⁵⁻ nas arestas da argila. A magnitude destes processos depende de fatores ambientais tais como pH, temperatura, tempo, força iônica, tipo e concentração da espécie a ser adsorvida (ANJOS et al, 2014).

Além disso, algumas outras reações de modificação (por exemplo, ativação ácida, tratamento térmico) tem sido aplicada para modificar a estrutura da superfície e as propriedades físico-químicas da montmorillonita para aumentar a capacidade de adsorção de certos contaminantes (ZHU et al, 2015). As montmorillonitas modificadas organicamente são usadas na remoção de contaminantes presentes em solução, já que possuem a habilidade de extrair cátions pelo efeito interativo com os grupos orgânicos livres (ADDY et al, 2012).

A montmorillonita foi utilizada como adsorvente magnético sendo obtido através da modificação da argila com óxido de ferro e aplicado na remoção do azul de metileno (COTTET et al, 2014).

Uma vez que cada forma de corante absorve a luz visível em um diferente comprimento de onda, uma técnica espectroscópica foi utilizada com sucesso para estudar interações argila-corante. A interação entre argila-corante foi reivindicada a ser uma impressão digital extremamente sensível para a detecção de propriedades de superfície de argilas, tais como a carga de superfície, carga camada, área de superfície, e capacidade de troca.

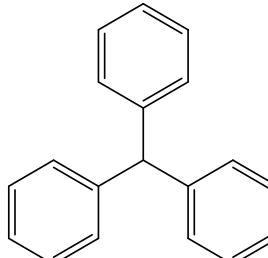
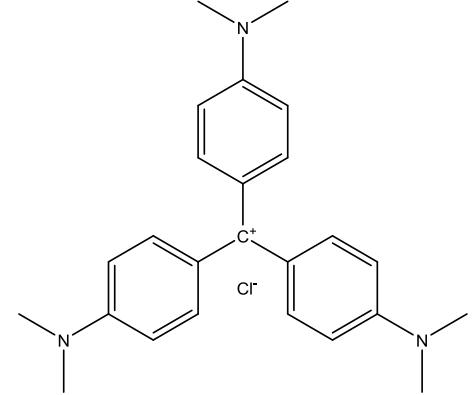
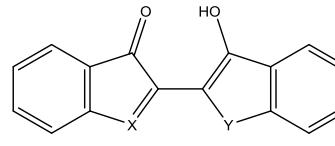
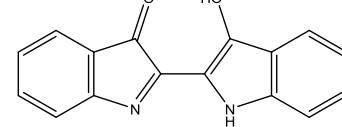
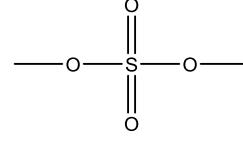
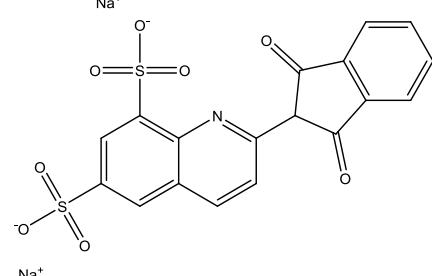
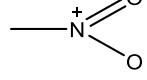
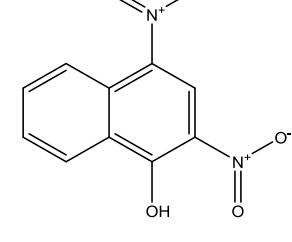
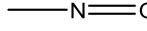
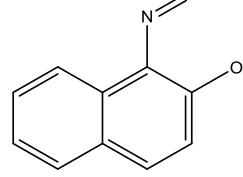
1.3.2 Adsorção de corantes em argilominerais

A presença de corantes nos recursos hídricos afeta a passagem da luz solar comprometendo a vida aquática, além disso, muitos dos corantes geram subprodutos que são tóxicos (SUTEU et al, 2009).

A poluição aquática por corantes é oriunda da indústria têxtil, dentre estes corantes destacam-se os azo seguido por antraquinona. Um resumo dos vários tipos de corantes é apresentado na Tabela 1.1. Os corantes azo são usados principalmente o amarelo, laranja e vermelho, já os corantes antraquinona são mais utilizados o violeta, azul e verde (CHRISTIE, 2014).

Tabela 1. 1- Classificação dos corantes com base na estrutura química.

Classe	Cromóforo	Exemplo
Corantes Azo	—N=N—	<p>Tartrazina</p>
Corantes antraquinona		<p>Azul Remazol RN</p>
Corantes de ftalocianina		<p>Fталocianina de cobre (II)</p>

Corantes trifenilmetanos		 <p>Cristal violeta</p>
Corantes indigos		 <p>Indigo</p>
Corantes de enxofre		 <p>Amarelo ácido 3</p>
Corante nitro		 <p>Amarelo ácido 24</p>
Corante nitroso		 <p>1-nitroso-2-naftol</p>

Os corantes podem ser espécies neutras ou carregadas, sendo assim suas estruturas químicas são importantes para projetar sólidos para a sua remoção. Estes sólidos envolvem etapas de síntese e caracterização antes da sua aplicação.

O processo mais utilização para a remoção dos corantes é a adsorção, este por sua vez é realizado usando uma técnica para obter dados de equilíbrio. Os processos dependem da espécie do corante e dos sólidos, mas também de diferentes condições como dosagens adsorventes, pH, tempos de contato, concentrações do corante e temperatura. O procedimento envolve a avaliação dos dados por isotermas experimentais que modelam a cinética de equilíbrio.

A quantidade de corante adsorvida (q) é normalmente quantificada por UV-vis usando a equação (1), levando em consideração as concentrações da espécie na solução antes e depois da adsorção.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V_s}{m} \quad (1)$$

Onde C_0 e C_f são concentrações da solução do corante, antes e após a adsorção (mg L^{-1}), respectivamente; V_s é o volume da solução de corante (L) e m é a massa de argilomineral (g).

Um ponto importante neste estudo é a caracterização do sólido final para determinar as interações entre o sólido/corante e, portanto, melhorar as propriedades dos adsorventes para os corantes específicos. Algumas técnicas de caracterização desses sólidos são: difratometria de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, microscopias eletrônicas de varredura de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, análise termogravimétrica, medidas de potencial zeta, entre outras.

Entre os tipos de adsorventes disponíveis, os argilominerais se destacam por suas propriedades físico-químicas como capacidade de troca catiônica, alta área específica, abundância e ter baixo custo, sendo potenciais para remoção de corantes em águas residuais. A superfície dos argilominerais é carregada negativamente o que possibilita a troca de íons por corantes catiônicos como azul de metileno e azul de tiazina. Alguns argilominerais já possuem a capacidade de interagir com certos corantes, outros sólidos para melhorar sua interação, é necessário a modificação

química que consiste em determinados processos como: intercalação, troca de íons, pilarização dentre outros pelo uso de moléculas inorgânicas e orgânicas como aminoácidos, aminas, sais quaternário de amônio ou biopolímeros e proteínas. Alguns trabalhos serão reportados a seguir usando argilominerais modificados para remoção de corantes como é fonte de estudo desse trabalho com corantes aniónicos utilizando o azul e o amarelo de remazol e também trabalhos com o uso em pigmentos.

Silva e colaboradores preparam materiais híbridos intercalados com dodecilamina protonada à base de KSF-montmorilonita para remoção de corante azul brilhante Remazol (SILVA et al, 2012). Os sólidos foram caracterizados usando análise elementar CHN, termogravimetria e espectroscopia FTIR. No estudo foram avaliados a dosagem do adsorvente, o tempo de contato, a concentração do corante, o pH e a temperatura e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram obtidos. O processo de adsorção revelou que a reação é espontânea e os dados foram bem ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, comprovando que o sólido funcionalizado melhora a remoção do corante em solução aquosa.

Pereira e colaboradores preparam um híbrido KSF-montmorilonita/quitosana usando montmorilonita comercial (KSF) e como agente reticulante com o tripolifosfato de sódio (PEREIRA et al, 2017). Neste trabalho demonstrou um aumento do percentual de montmorilonita de 1 a 25% levou a uma melhoria de suas propriedades adsorptivas. O corante azul Remazol RN foi usado como corante aniónico em diferentes condições em pH (2-8), tempo de contato (0-660 min) e concentração de corante (100-1600 mg L⁻¹). Os resultados foram muito promissores e sugeriram que este adsorvente pode remover corantes aniónicos de águas residuais mesmo em meio ácido. Esta modificação tornou a montmorilonita disponível para adsorção de corantes aniónicos.

Os sólidos finais podem ainda ser aplicados como pigmentos à base de argilominerais. Neste caso foram desenvolvidos alguns pigmentos híbridos por estabilização de corantes usando o ácido carmínico (CA) e a alizarina (Aliz) na montmorilonita pilarizada com óxidos de titânio e óxido de alumínio (TRIGUEIRO et al., 2018). Os resultados mostraram que diferentes parâmetros como pH, a quantidade de corantes adsorvidos e a natureza dos cátions metálicos no espaço interlamelar influenciou a cor e matiz dos híbridos. Embora ambos os pigmentos mostrassem estável sob exposição à luz, os pigmentos pilarizados com óxido de alumínio foram mais estáveis.

1.3.3 Atividade antimicrobiana

Uma ameaça à saúde pública é a resistência das bactérias aos antibióticos, uma vez que as bactérias desenvolveram vários mecanismos de defesa. Nesse sentido nos últimos anos as propriedades antimicrobianas dos argilominerais tem sido estudadas, mas o mecanismo de ação desses materiais ainda é objeto de muito debate (ZARATE-REYES et al., 2018).

Entre as bactérias que desenvolvem grandes problemas tóxicos e infecciosos estão a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e a *Encherichia Coli* (*E. coli*). A *S.aureus* apresenta como um coco Gram-positivo e a *E.coli* é um bacilo Gram-negativo presente na microbiota intestinal de animais de sangue quente.

Os materiais antibacterianos são divididos de acordo com os íons antibacterianos usados que pode ser de dois tipos: inorgânicos e orgânicos (HOLE et al, 2013). Dentre os materiais antibacterianos inorgânicos mais utilizados estão os que contém os metais pesados como Ag^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} (BAGCHI et al., 2013) (HOLE et al., 2013). Já os materiais antibacterianos orgânicos destacam os especialmente sais quaternários de amônio e aminas (BUJDÁKOVÁ et al., 2018).

Algumas pesquisas científicas estudam a caracterização e liberação controlada de compostos orgânicos antibacterianos usando montmorilonita como o acetato de clorexidina, outras usando argilominerais organofílicos que são preparados por exemplo com diacetato de clorexidina que possuem grande afinidade a superfícies carregadas negativamente mostram efeito antibacteriano (SAMLÍKOVÁ et al, 2017).

Estudos demonstraram que os argilominerais como as bentonitas, dependendo do íon interlamelar, restringem o crescimento microbiano devido à capacidade de inchaço, outro fator importante é superfícies hidrofóbicas agem como materiais antibacterianos eficazes contra bactérias gram-negativas como a *E. coli* (ZARATE-REYES et al., 2017). Este mesmo fato foi observado usando a saponita com seis bactérias resistentes a antibióticos *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Salmonella* e *K.pneumonia* (Gram-negativas) e *Liste-ria* e *S. aureus* (Gram-positivas) onde foi encontrado atividade para bactérias Gram-negativas, fato este decorrente da interação entre o lipídeolocalizado nas membranas das bactérias e os siloxanos da superfície do material (ZARATE-REYES et al., 2018).

Dentre os íons metálicos antibacterianos mais investigados estão a Ag^+ , porém argilominerais carregados com Cu^{2+} e outros metais estão sendo investigados (BAGCHI

et al., 2013). Holešová e colaboradores estudaram a interação dos íons metálicos Ag^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} , em motmorillonita e vermiculita modificada organicamente. Nesse estudo trabalharam com a concentração inibitória mínima (CIM) variando o tempo de 60 min, 24 h e 5 dias e observaram que todos os sólidos mostraram a melhor atividade para a *E. Coli*, os sólidos trocados com os metais após 24 h mostraram atividade. O sólido trocado com Ag^+ em montmorillonita e Cu^{2+} em vermiculita demonstraram alta resistência após 5 dias para *P. aeruginosa* (HOLE et al., 2013).

Outro trabalho utilizando a montimorillonita com nanopartículas de cobre frente a *E. coli*, *S. aureus*, *E. faecalis* e *P. aeruginosa*, mostrou atividade antibacteriana e uma resistência a *P. aeruginosa*, e apresentou baixa toxicidade (BAGCHI et al., 2013).

Os mecanismos de ação antibacteriana ainda estão sendo muito estudados, já que dependem do tipo da superfície argilomineral, tipo de bactéria e as condições de análise. Já se sabe que o Cu^{2+} possui atividade antibacteriana por diversos mecanismos que incluem danos a membrana da bactéria, danos ao DNA, bloqueio da via bioquímica e desativação de enzimas (TAMAYO et al., 2016).

Desta forma, os argilominerais são promissores para obtenção de sólidos com potencial antibacteriano, tanto com íons metálicos como o cobre e o zinco que possuem uma menor toxicidade comparado a prata como com compostos orgânicos antibacterianos.

Capítulo 2

Metodología experimental

2. Metodologia experimental

2.1 Reagentes e solventes

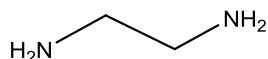
Foram utilizadas as bentonitas comerciais argentina (BENT1) e Aço-AP (BENT2), as quais foram doadas pela Bentonisa do Nordeste (Boa Vista, Paraíba - Brasil).

Os reagentes utilizados para a modificação orgânica das superfícies estão listados a seguir.

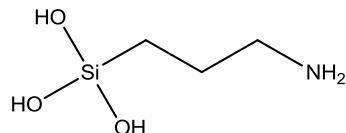
- Etileno sulfeto (S) (Aldrich),



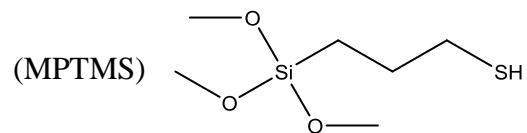
- Etilenodiamina (en) (Aldrich),



- 3-aminopropiltrimetoxissilano (AP) da Aldrich com pureza de 99%,

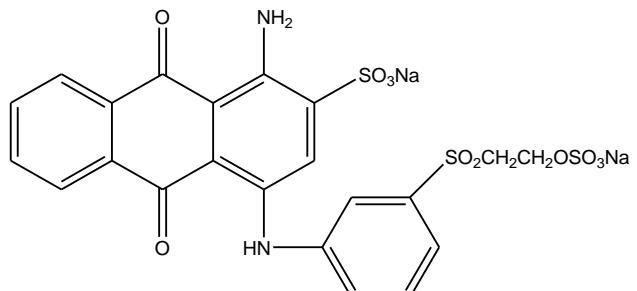


- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano 95% (MPTMS) (Aldrich),

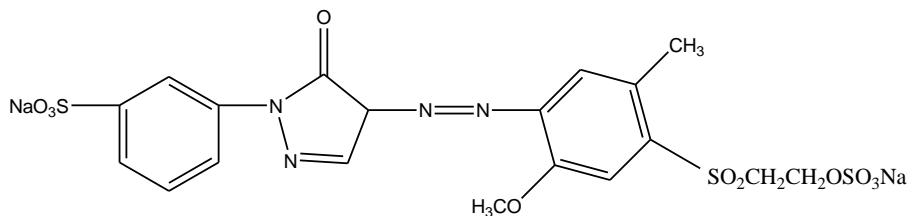


- Hidróxido de sódio (NaOH- LOBALChemie 98%), ácido clorídrico (HCl - Vetec) e acetato de amônio (Vetec, 99%) foram utilizados sem purificação prévia.

O corante azul de remazol (Remazol brilliant blue RN ou Reactive blue 19 $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, $pK_a = 10,2$) e o corante amarelo de remazol RG ($C_{19}H_{17}N_4Na_2O_{11}S_3$) foram cedidos pela Dystar LTDA Suzano, São Paulo, Brasil e utilizados sem purificação.



Azul de Remazol RN



Amarelo de Remazol RG

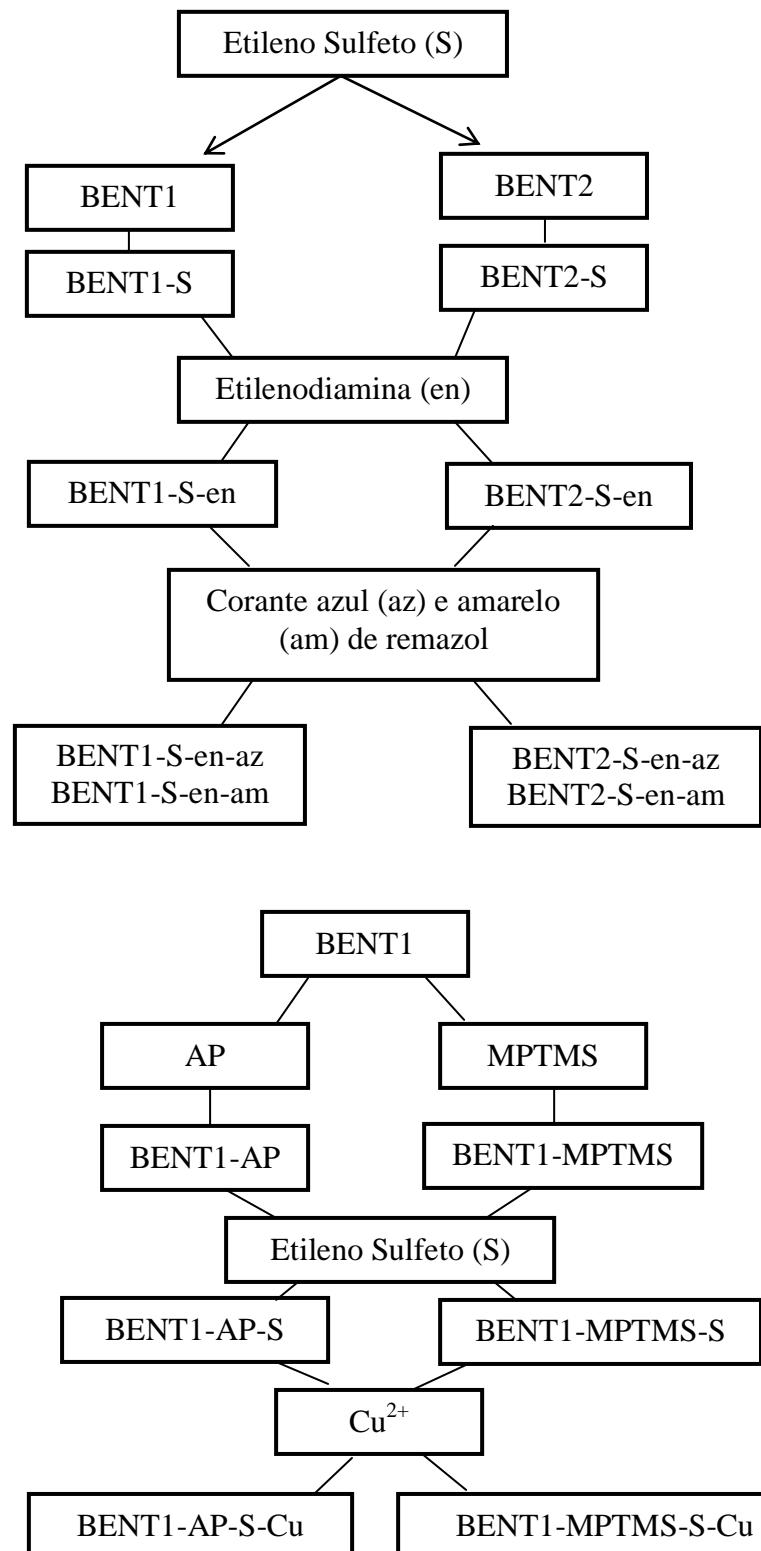
2.2 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

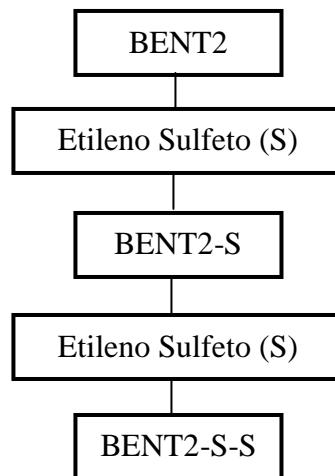
A capacidade de troca catiônica foi realizada pelo método relatado anteriormente (CHOO e BAI, 2016), utilizando acetato de amônio a pH 7,0. Inicialmente, 3,0 g de amostra de bentonitas foram suspensos em 250,0 mL de uma solução de 1,0 mol L⁻¹ de C₂H₃O₂NH₄ e agitados durante 24 h. Este procedimento foi repetido mais duas vezes e finalmente o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada e seco a 313 K. A bentonita saturada com amônio foi submetida à análise elementar de CHN.

2.3 Modificação orgânica das superfícies

Neste trabalho uma série de bentonitas organofílicas foram obtidas conforme o esquema apresentado na Figura 2.1. As reações foram imobilização direta do agente S ou silanização seguida de reação com o agente S.

Figura 2.1 - Esquema geral das modificações das bentonitas proposta no trabalho.

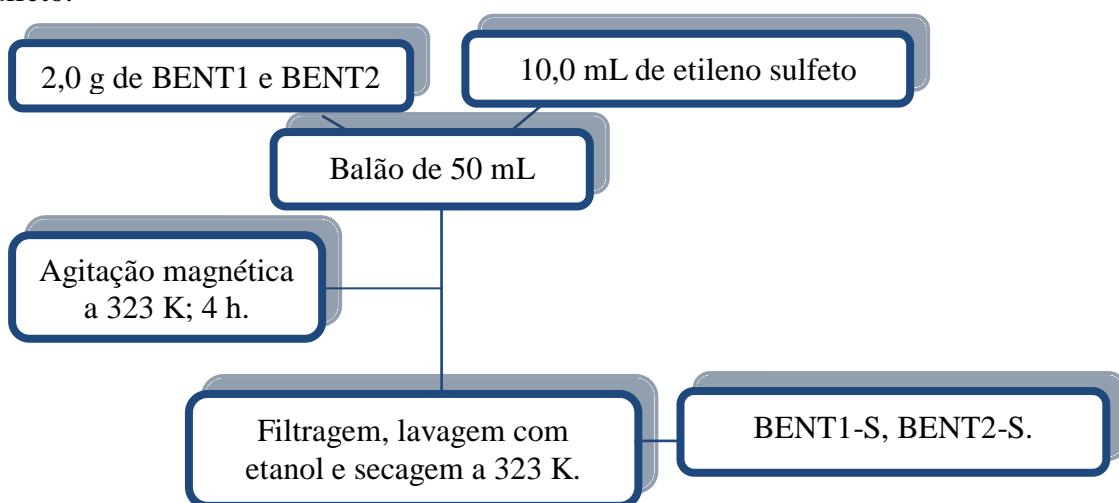




2.3.1 Modificação das bentonitas com etileno sulfeto (S)

Nesta reação, 2,0 g das duas bentonitas com diferentes CTC foram suspensas com 10 mL do etileno sulfeto. Essa mistura foi mantida em agitação magnética por 4 h a temperatura de 323 K. Após esse tempo, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado exaustivamente com etanol e água. Por fim, seco durante 12 h a 323 K. Os sólidos obtidos foram denominados de BENT1-S, BENT2-S. O esquema da reação está representado na Figura 2.2.

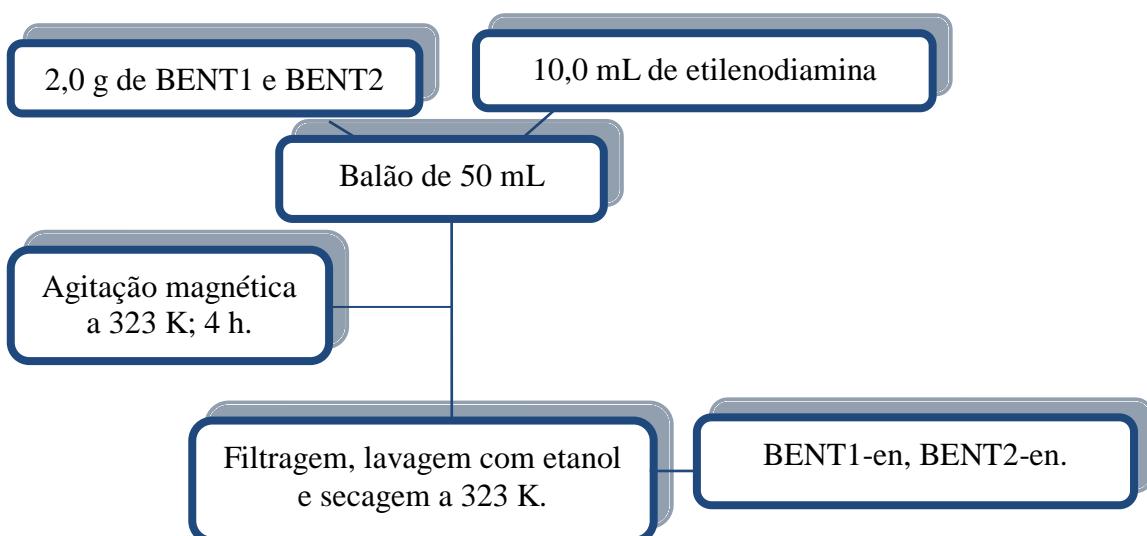
Figura 2.2 - Esquema da reação de modificação das matrizes inorgânicas com o etileno sulfeto.



2.3.2 Imobilização de etilenodiamina

Uma amostra de 2,0 g de cada suporte, BENT1 e BENT2, reagiu com 10,0 mL de etilenodiamina (en). A suspensão ficou sob agitação magnética por 4 h a 323 K, sendo que posteriormente os sólidos após centrifugação foram lavados com álcool e água e depois secos a 323 K. Um esquema da reação está representado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Esquema da reação de modificação das bentonitas com o etilenodiamina.



2.3.3 Modificação das bentonitas com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS)

As bentonitas foram modificadas através da reação de silanização com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) ou mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS). Neste processo 3,0 g dos sólidos secos foram suspensos em 100,0 cm³ do solvente tolueno para reagirem com 10,0 mL dos agentes sililantes. Os sistemas reacionais, correspondentes aos dois agentes sililantes foram deixados sob refluxo em atmosfera de N₂ por 48 h em temperatura de 383 K. Depois de atingir a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada, sendo o produto lavado com um pouco do solvente tolueno e depois com bastante etanol. Por fim, seco a 333 K durante 48 h. Os sólidos derivados da silanização com APTMS foram denominados de BENT1-AP e BENT1-MPTMS para o sólido resultante da reação com MPTMS.

2.4 Reações subsequentes

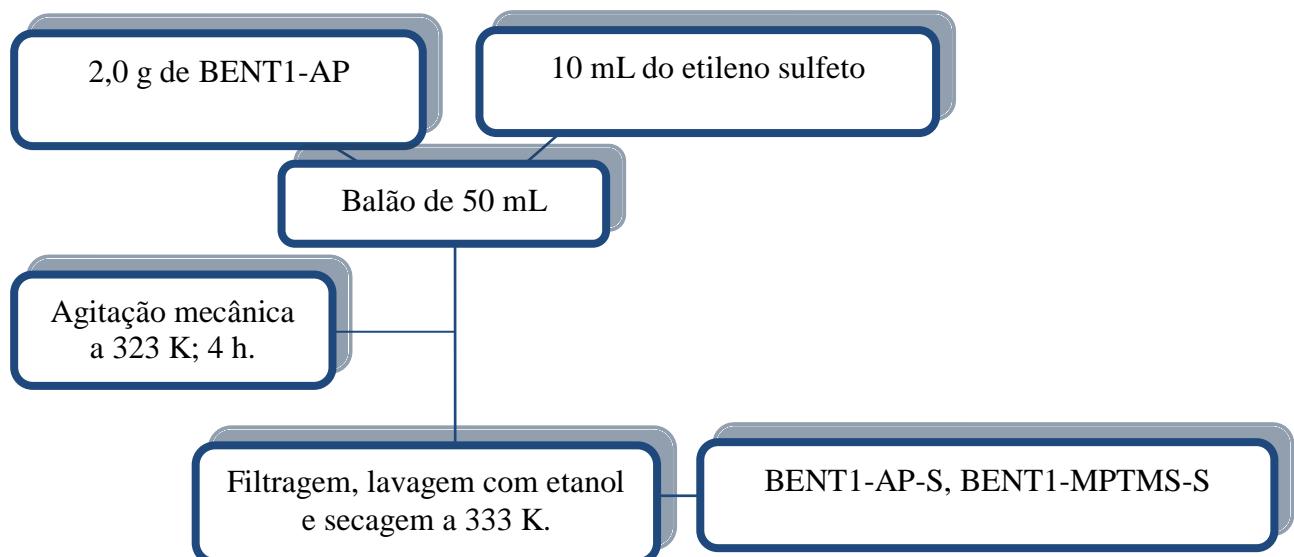
2.4.1 Imobilização de etilenodiamina nos suportes com etileno sulfeto

Para a reação subsequente das matrizes com etileno sulfeto foi utilizada o mesmo método descrito no item 2.3.2. Os sólidos foram denominados de BENT1-S-en e BENT2-S-en.

2.4.2 Imobilização do etileno sulfeto nos suportes modificados com o agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano

Para a reação subsequente das matrizes com etileno sulfeto foi utilizada o mesmo método descrito no item 2.3.1. Os sólidos obtidos foram denominados de BENT1-AP-S, BENT1-MPTMS-S. As etapas de modificação dos suportes estão esquematizadas na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Método utilizado na reação de modificação dos suportes com etileno sulfeto.



2.4.3 Imobilização de etileno sulfeto nos suportes com etileno sulfeto

Nesta reação, 2,0 g da bentonita BENT2-S foram suspensas em 10 mL do etileno sulfeto e a reação seguiu o mesmo procedimento descrito no item 2.4.1. Os sólidos obtidos foram denominados de BENT2-S-S.

2.5 Adsorção do íon metálico

As amostras silanizadas (BENT1-AP, BENT1-MPTMS) reagiram com nitrato de cobre (II) visando a complexação do cátion metálico com os grupos orgânicos das matrizes. No teste, cerca de 100 mg de cada sólido foi colocado em contato com 25 mL da solução do sal metálico a 0,01 mol L⁻¹ durante 24 h em uma incubadora sob agitação constante a 298 K. Posteriormente os sólidos foram separados por centrifugação, lavados e secos. O teor de cobre(II) presente na solução do sobrenadante foi analisado a fim de se obter o que ficou adsorvido nos sólidos.

2.6 Molhabilidade - Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato dos híbridos foram feitas pelo teste de molhabilidade, onde é usada a altura de elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida, e o ângulo de contato é calculado entre a gota e a superfície do sólido (LUZ et al., 2008; (REN et al., 2018). O ângulo de contato foi medido através da distribuição de uma gota (aproximadamente 10 µL) de água deionizada por uma pipeta de precisão (ecopipette 0,5-10 µL, CAPP, Dinamarca) sobre a superfície das amostras e fotografias padronizadas das gotículas foram obtidas através de uma câmera digital (CANON EOS REBEL T3i, lente Vivitar 100 mm autofocus Macro, no modo manual, ISO 100, regulagem de obturador 1/80 e diafragma f22) montada em um tripé e registradas no momento da liberação da gota e ao contato imediato da mesma com as amostras.

2.7 Caracterizações

2.7.1 Análise química

A determinação da composição química da amostra de bentonita foi realizada após abertura da amostra por absorção atômica. A abertura da amostra foi realizada por

via úmida, onde o sólido passou por um processo de digestão em uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). Os teores de silício e de alumínio foram determinados por gravimetria após fusão com sódio.

2.7.2 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XD3A com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm) como fonte de radiação monocromática, operando a 40 kV e com corrente de 30 mA. Os padrões de difração foram registrados de 3 a 80 ° com uma taxa de varredura de 0.02° s $^{-1}$.

2.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um equipamento IR PRESTIGE – 21, da marca SHIMADZU. O método utilizado foi o de pastilha de KBr, mantendo a proporção de 1 mg da amostra/100 mg de KBr. A varredura foi realizada no intervalo de 4000 - 400 cm $^{-1}$, com resolução de 4 cm $^{-1}$ e número de acumulações de 30 scans.

2.7.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) dos materiais foram obtidas em um analisador térmico modelo SDT Q600 V20.9 Build 20 de modo a avaliar o comportamento térmico das amostras. Foram utilizados, aproximadamente, 7 mg de cada sólido. As análises foram realizadas em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 cm 3 min $^{-1}$ no intervalo de temperatura de 283 a 1273 K, em atmosfera de nitrogênio e com razão de aquecimento de 10 K min $^{-1}$.

2.7.5 Microscopias eletrônicas de varredura de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Philips CM 200, operando a 200 kV. As análises foram realizadas na central de análise da Sorbonne Université, Paris VI, França.

2.7.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura realizada num microscópio FEI Quanta FEG 250 a uma voltagem de aceleração de 1-30 kV. As amostras foram fixadas em uma fita de carbono e revestidas com ouro durante 35 s em uma corrente 20 mA gerada por um plasma de um aparelho de revestimento por aspersão Quorum modelo Q150R, sob atmosfera de argônio.

2.7.7 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

2.7.8 UV-Vis do estado sólido

Os espectros de absorção molecular UV-Vis no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis 2550, da SHIMADZU, na faixa de 200 - 900 nm com acessórios para reflectância difusa.

2.7.9 Medidas de absorção atômica

As análises de cobre (II) em solução foram realizadas nas amostras antes e após processo de adsorção por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Radial) utilizando um espectrômetro Arco da Spectro.

2.7.10 Medidas de potencial Zeta

As medidas de potencial zeta das amostras sólidas foram realizadas, através da titulação com soluções aquosas de HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente. As amostras foram suspensas em água deionizada na concentração aproximada de 1 mg mL⁻¹. As titulações foram feitas utilizando um equipamento de espalhamento de luz dinâmico da Malvern modelo ZetaSizer Nano-ZS90 acoplado a uma unidade automática de titulação modelo MPT-2.

2.8 Adsorção dos corantes em solução aquosa

2.8.1 Influência do pH

A influência do pH frente à adsorção dos corantes por adsorção foi realizada utilizando o método de batelada. Neste estudo, 25 mg do sólido foi adicionado a 20 mL de uma solução do azul de remazol e/ou amarelo de remazol em uma concentração de 500 mg L⁻¹, sendo o pH ajustado com gotas de ácido clorídrico ou de hidróxido de sódio ambos a 0,1 mol L⁻¹ obtendo soluções com pH 3 - 9. As suspensões foram então mecanicamente agitadas em um banho termostatizado (TECNAL TE - 420) a 298 K durante 24 h. Posteriormente os sólidos foram separados por centrifugação por 5 min a 5000 rpm, sendo a quantidade do corante remanescente determinada usando um espectrofotômetro UV-VIS da Shimadzu, modelo TCC - 240 através do monitoramento da absorção em 603 e 414 nm para o azul e o amarelo de remazol, respectivamente. Esses comprimentos de onda correspondem às absorbâncias máximas dos corantes. A quantidade de corante adsorvida (q) por cada amostra foi calculada a partir da equação (1), levando em consideração as concentrações da espécie na solução antes e depois da adsorção conforme equação 1 apresentada no Capítulo 1.

2.8.2 Influência da dosagem do adsorvente

A influência da dosagem do adsorvente na adsorção do corante foi realizada utilizando o método de batelada variando de 0,025 – 0,125 g do sólido. Neste estudo foi adicionado 20 cm³ de uma solução do azul de remazol e o amarelo de remazol a 500 mol L⁻¹. As suspensões foram então mecanicamente agitadas em um banho termostatizado (TECNAL TE - 420) a 298 K durante 24 h. Posteriormente os sólidos foram separados por centrifugação por 5 min a 5000 rpm, sendo a quantidade do corante remanescente determinada conforme descrito no item 2.8.1.

2.8.3 Isotermas de tempo

A obtenção das isotermas de tempo de sorção dos corantes pelos sólidos foi realizada variando de 30 - 600 min usando o método de batelada e utilizando o melhor pH e melhor dosagem de cada sólido. Neste estudo foi adicionado 20 mL de uma solução do azul de remazol e o amarelo de remazol a 500 mg L⁻¹. As suspensões foram

então mecanicamente agitadas em um banho termostatizado (TECNAL TE - 420) a 298 K durante 24h. Posteriormente os sólidos foram separados por centrifugação por 5 min a 5000 rpm, sendo a quantidade do corante remanescente determinados conforme descrito anteriormente.

2.8.4 Isotermas de concentração

As isotermas de concentração foram obtidas utilizando o melhor valor de: pH, massa do sólido e tempo de reação. Foi realizado o estudo do efeito da concentração variando-se de 50 a 1000 mg L⁻¹, utilizando uma série de frascos contendo 0,1 g do adsorvente e 20 mL de uma solução do corante, com concentração variada, que foi incubada a 298 ± 1 K por 300 min em pH 6,8 e a sua concentração após a sorção foi determinada conforme descrito no item 2.8.1.

2.9 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Os ajustes matemáticos são de extrema importância para estimar como está ocorrendo o processo de adsorção. Desta forma, os dados obtidos para cada tempo de sorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LI et al, 1999), modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999), e Elovich (ELOVICH e LARINOV, 1962), os quais são representados pelas equações 2 a 4:

$$\text{Pseudo-primeira-ordem} \quad q_t = q_{e,cal} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$\text{Pseudo-segunda-ordem} \quad q_t = \frac{k_2 q_{e,cal}^2 t}{1 + q_{e,cal} k_2 t} \quad (3)$$

$$\text{Elovich} \quad q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (4)$$

Em que q_e e q_t são as capacidades de sorção massa do corante e massa do adsorvente (mg.g⁻¹) em equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 (min⁻¹) a constante do modelo de pseudo-primeira ordem e k_2 (g mg⁻¹.min⁻¹) a constante do

modelo de pseudo-segunda ordem. Na equação 4, α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) do modelo de Elovich, são as taxas de adsorção inicial e a constante de Elovich, que está relacionada com a energia do processo de quimissorção, respectivamente.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas conforme os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), nessa isoterma a adsorção ocorre em sítios de adsorção em monocamada, assim o modelo considera que possui energias semelhantes e encontram-se em sítios homogeneousmente distribuídos na superfície do material. Freundlich (FREUNDLICH, 1906) nessa isoterma considera que a adsorção a superfície é energeticamente heterogênea. E Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940) representados pelas equações 5 a 7:

$$\text{Langmuir} \quad q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich} \quad q_e = K_f C_e^{(1/n_f)} \quad (6)$$

$$\text{Temkin} \quad q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (7)$$

No modelo de Langmuir, K_L (L mg^{-1}) é a constante de adsorção, C_e (mg L^{-1}) a concentração de corante em equilíbrio; q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de corante adsorvido na interface sólido/líquido e q_{\max} (mg g^{-1}) é a retenção máxima para formar a monocamada do corante na superfície do adsorvente. No modelo de Freundlich, K_f é a constante que indica a capacidade de adsorção e n_f a intensidade de adsorção, respectivamente. No modelo de Temkin, b_T é a constante relacionada à entalpia de adsorção (J mol^{-1}), A_T é a constante isotérmica (L mg^{-1}), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante de gás ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$).

2.10 Atividade microbiana

2.10.1 Preparação do inóculo

Para o cultivo de *Staphylococcus aureus* (ATCC2 5923) foi realizado o descongelamento da linhagem de referência em temperatura ambiente. Foram colhidas de duas a três colônias da cultura em placa de ágar com ajuda de uma alça de platina devidamente flambada. Em seguida, estas foram inoculadas em 5 mL de meio caldo Brain Heart Infusion (BHI) contidos em tubo Falcon de 15 mL estéril. Após homogeneização em agitador do tipo vórtex, o inóculo foi colocado em estufa bacteriológica (STERILIFER) a 37 °C durante 24 h até obter a turbidez necessária.

2.10.2 Padronização da densidade microbiana

Após 24h de incubação, homogeneizou-se a suspensão em vórtex e seguiu-se para a leitura da densidade microbiana em espectrofotômetro em 620 nm. Utilizou-se uma cubeta apenas com meio, uma apenas com inóculo e a outra com a suspensão diluída. Para coincidir com a turbidez de uma solução padrão de MacFarland de 0,5, os valores de absorbância devem estar entre 0,080 e 0,100. Isto equivale a uma concentração de 1 a 2×10^8 UFC (unidades formadoras de colônia)/mL para bactérias (NCCLS, 2003). Após a padronização, a suspensão foi diluída, de modo que cada tubo contivesse aproximadamente 5×10^5 UFC/mL (faixa de 2 a 8×10^5 UFC/mL). Este processo foi auferido com a utilização da seguinte fórmula:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Onde C_1 é a concentração de inóculo equivalente a 0,5 da escala de MacFarland (1 a 2×10^8 UFC/mL) e C_2 é a concentração final desejada para o teste (1 a 5×10^5 UFC/mL). V_1 é o volume (mL) de inóculo padronizado a ser encontrado e V_2 é o volume total (mL) de inóculo que será necessária para a realização do experimento.

2.10.3 Macrodiluição

Inicialmente os sólidos foram colocados em tubos eppendorf (1,5 mL), nas quantidades de 100 mg, 50 mg, 25 mg, 12,5 mg e 6,125 mg, em seguida foram

adicionados em cada tubo, 0,9 mL do meio de cultura. A suspensão foi homogeneizada em vórtex, e posteriormente foi adicionado a cada sistema, 0,1 mL do inóculo, resultando assim num volume final de 1 mL. Paralelamente as amostras testadas, foram preparados os controles de crescimento (CC - 0,9 mL de meio

de cultura e 0,1 mL de inóculo), controle de esterilidade (CE - 1 mL meio) e controle positivo (CP - 0,8 mL de meio, 0,1 mL de inóculo e 0,1 mL de digluconato de clorexidina). Em seguida, os eppendorfs foram colocados em estufa bacteriológica (STERILIFER) a 37 °C durante 24h. Este ensaio foi realizado em triplicata.

2.10.4 Plaqueamento e contagem de colônias

A leitura para a determinação da concentração inibitória mínima (CIM) foi realizada através do método de visualização e contagem de colônias. Depois das 24h de incubação do microrganismo em contato com os sólidos, 0,01 mL do sobrenadante foi retirado e diluído seriadamente 4x (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} mL). Em seguida as diluições foram inoculadas (espalhando verticalmente, horizontalmente e diagonalmente) em placas de Petri contendo BHI agar. As placas foram incubadas novamente por mais 24 h à 37 °C e posteriormente foi realizada a contagem de colônias.

A CIM foi considerada a menor concentração que impediu o crescimento visível do subcultivo.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterizações das bentonitas modificadas com etileno sulfeto e etilenodiamina

3.1.1 Composição química e CTC

A bentonita é constituída em sua maior parte por montmorillonita, que por sua vez é quimicamente formada por sílica (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO) em sua estrutura inorgânica com composição química de meia célula unitária de $\text{Si}_4(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_{2-y}(\text{Na},\text{Ca})_n\text{H}_2\text{O}$. As bentonitas foram caracterizadas por análise elementar em busca da quantificação de seus constituintes, a qual apresenta composição química em percentagem em massa (Tabela 3.1).

Tabela 3.1- Composição química das bentonitas BENT1 e BENT2.

Sólidos	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
BENT1	52,98	18,35	3,96	2,47	0,18	0,01	2,56	0,22
BENT2	53,85	13,33	6,99	2,32	0,82	0,20	2,75	0,20

De acordo com o percentual de cada constituinte, observa-se que o argilomineral é rico em SiO_2 , Al_2O_3 e MgO e com um percentual significativo de Fe_2O_3 , que caracteriza um certo grau de substituição isomórfica dos íons Al^{3+} por íons Fe^{3+} . As percentagens de CaO , K_2O e Na_2O indicam que os cátions trocáveis nesta estrutura são Ca^{+2} , K^+ e Na^+ , com maior presença de cálcio na amostra BENT2. A presença de impurezas de outros íon como Ti^{4+} também é comum em argilominerais.

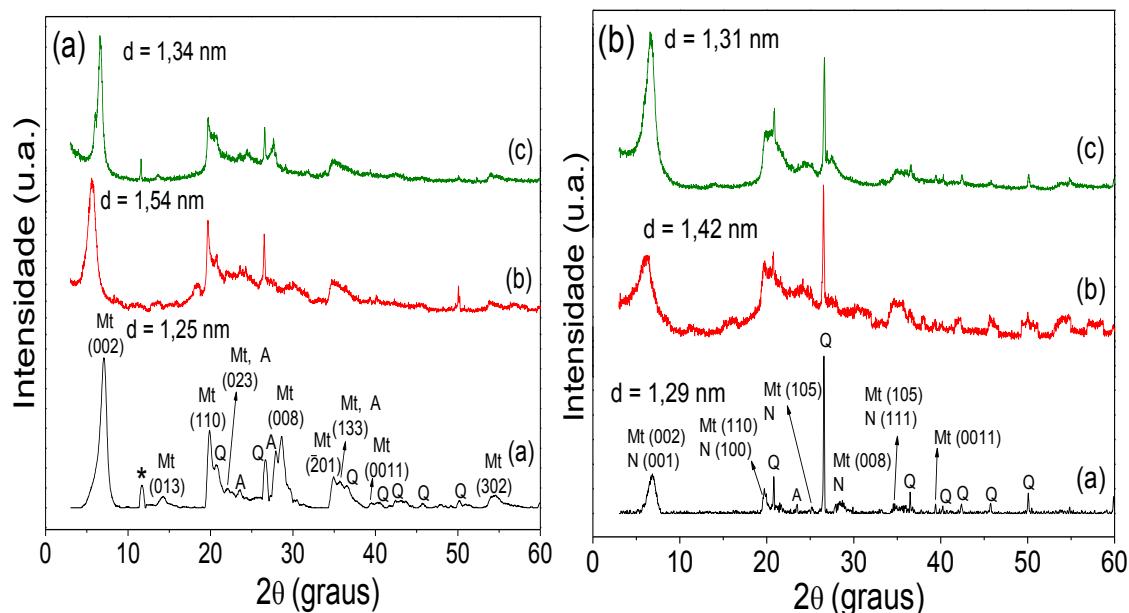
As capacidades de troca catiônica (CTC) das bentonitas BENT1 e BENT2 foram determinadas e seus valores são de 88,2 e 72,8 $\text{cmol} (+) \text{kg}^{-1}$, respectivamente.

3.1.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X da bentonita argentina Bent1 e Bent2 (Figura 3.1i e 3.1ii) mostraram diferentes reflexões, sendo estas atribuídas à presença das fases constituintes: montmorilonita (Mt), quartzo (Q) e muscovita (M), Albita (A), de acordo com ICDD 00-058-2010, 00-046-1045, 00-029-1497 e 00-010-0393, respectivamente.

A reflexão de $2\theta = 7,06^\circ$ está associada com distância interlamelar (d) de 1,25 nm, que é atribuída à reflexão no plano (001) da montmorillonita. A presença da nontronita explica o alto teor de ferro na amostra da BENT2 que está demonstrado no difratograma Figura 3.1 (BERGAYA, JABER & LAMBERT,2011).

Figura 3.1- Difratogramas de raios X das amostras de (i) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-S e (c) BENT1-S-en e (ii) (a) BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-en.* Nontronita



Após a modificação com etileno sulfeto, os espaçamentos basais (d_{001}) aumentaram de 1,25 e 1,29 nm para BENT1 e BENT2 para 1,54 e 1,42 nm nos sólidos BENT1-S e BENT2-S, respectivamente (Tabela 3.2). Os valores de Δd (variação do espaçamento basal) foram positivos, indicando assim a intercalação ou imobilização do etileno sulfeto no espaço interlamelar do argilomineral. Para os sólidos com a reação subsequente com etilenodiamina, observa-se que o espaçamento basal diminuiu (Figura 3.1), o que pode estar associado à saída de água após a reação ou mesmo de etileno sulfeto fracamente ligado à argila. A reação direta entre a argila e a molécula de etileno diamina foi estudada a fim de inferir se havia mudança na estrutura do material. De fato, os sólidos obtidos tiveram espaçamento basal maior que 1,29 nm, sugerindo que houve intercalação da diamina.

Tabela 3.2- Valores de espaçamento basal (d) das bentonitas e dos sólidos modificados.

Sólidos	d (nm)	Δd^a (nm)
BENT1	1,25	-----
BENT1-S	1,54	0,29
BENT1-en	1,32	0,07
BENT1-S-en	1,34	0,09
BENT2	1,29	-----
BENT2-S	1,42	0,13
BENT2-en	1,34	0,05
BENT2-S-en	1,31	0,02

* Δd^a - variação do espaçamento basal em relação ao sólido precursor.

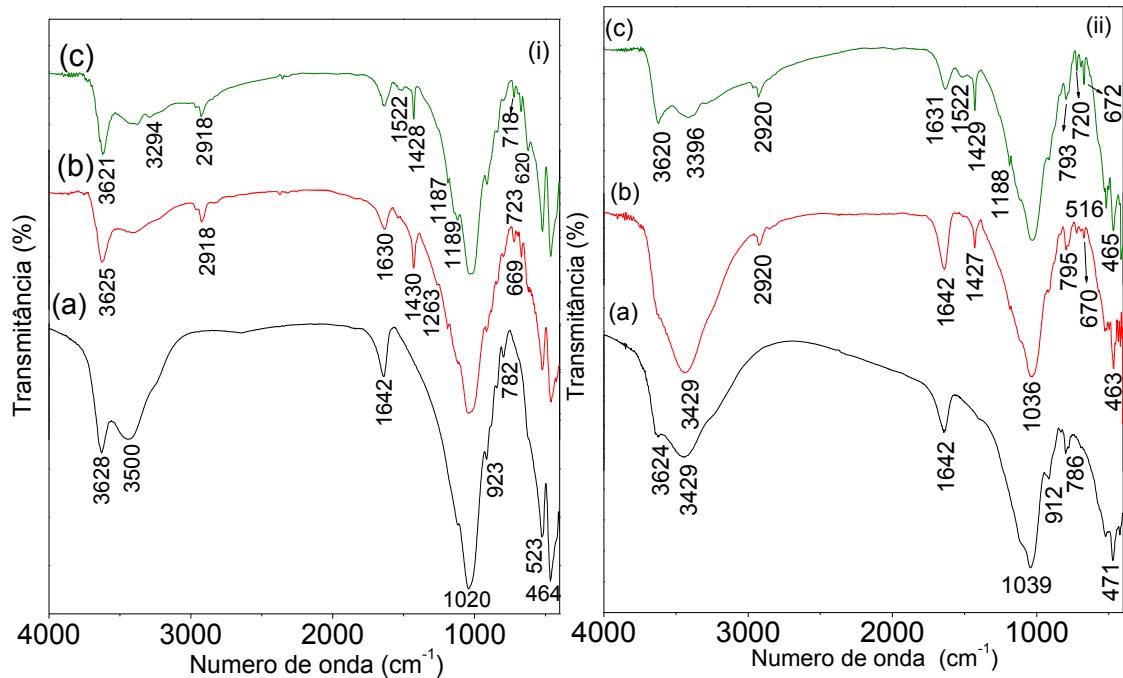
3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho da bentonita e dos sólidos modificados com etileno sulfeto e etilenodiamina estão apresentados na Figura 3.2.

A banda em torno de 3625 cm^{-1} está relacionada a OH estruturais das ligações de Al-OH, Mg-OH e Si-OH (KOSTENKO et al., 2019). A banda larga e intensa na região de 3500 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de deformações axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiO-H) da estrutura, além de moléculas de água que são adsorvidas através de ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. A banda em 1640 cm^{-1} é característica da deformação angular simétrica da ligação O-H da água, confirmando a presença de água adsorvida (LIN-VIEN et al, 1991).

Observa-se uma banda intensa em torno de 1042 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e Si-O-Al das camadas tetraédricas. As bandas de baixa intensidade a 914 e 841 cm^{-1} foram associadas a vibrações de Al_2OH e AlMgOH , e em 520 cm^{-1} e 467 cm^{-1} foram atribuídas a Si-OM ($\text{M} = \text{Al, Mg em sítio octaédrico}$) e Si-O-Si, respectivamente (PETIT & MADEJOVA, 2013).

Figura 3.2 - Espectros de FTIR para (i) (a) bentonita argentina BENT1 e seus sólidos modificados (b) BENT1-S e (c) BENT1-S-en e (ii) (a) bentonita BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-en.



Os espectros dos sólidos modificados com etileno sulfeto apresentam as bandas em torno de 2918 e 2855 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H, respectivamente. A banda de deformação do grupo CH_2 foi observada em 1428 cm^{-1} . A ligação C—S apresenta estiramentos na região em 795-620 cm^{-1} (LINVEN et al., 1991). Ocorreram as vibrações do grupo N-H de amina primária 3294 cm^{-1} (SALEM et al., 2015) e a banda em 1522 cm^{-1} foi atribuída a deformação de N-H. (DENG et al., 2013).

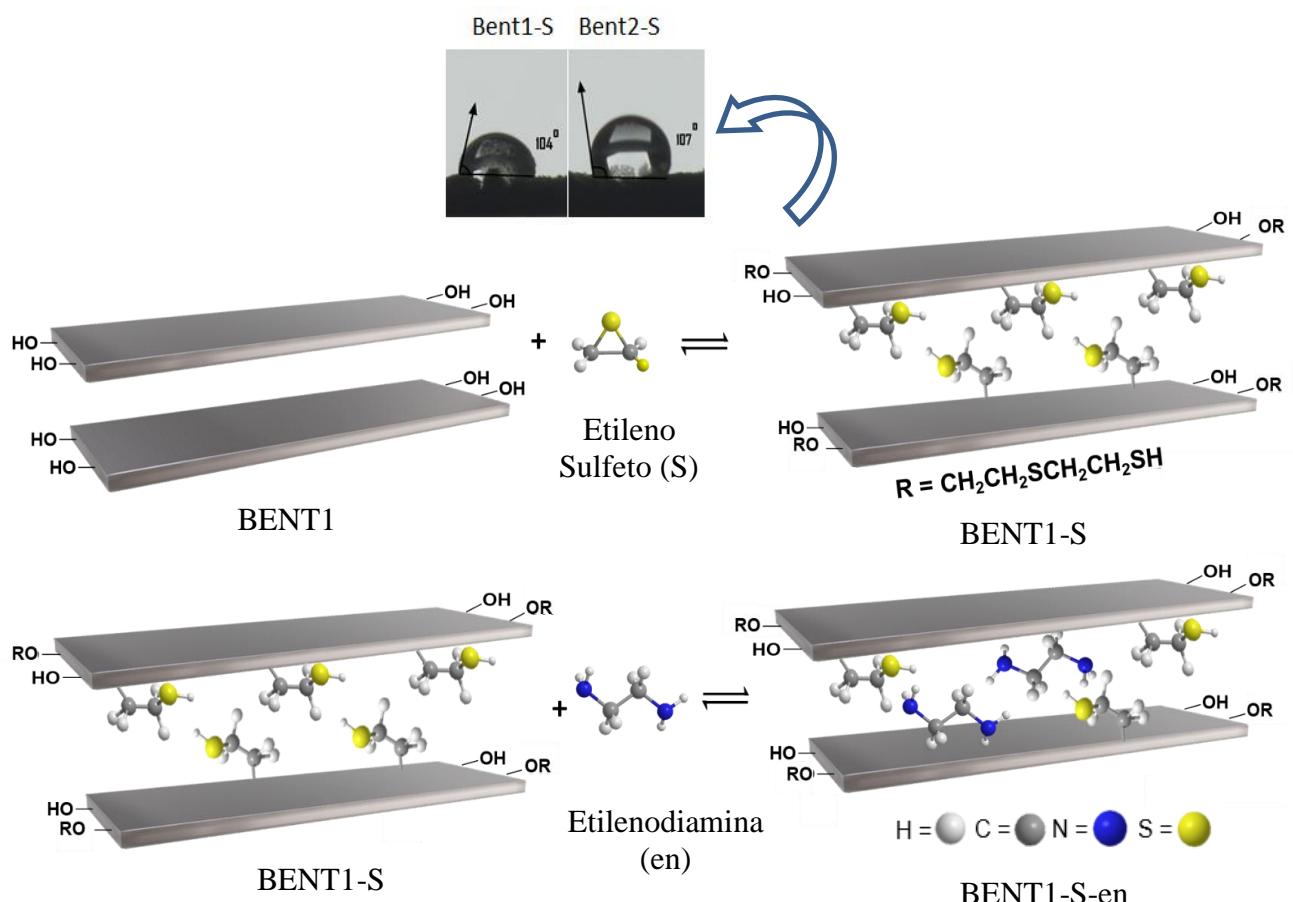
3.1.4 Análise elementar de CHN

Os sólidos modificados com a molécula do etileno sulfeto foram caracterizados por análise elementar de CHN. Os resultados estão apesentados na Tabela 3.3 e demonstram a efetividade da reação. Os sólidos BENT1-S-en e BENT2-S-en obtiveram um aumento no teor de nitrogênio nos sólidos modificados com etilenodiamina de 1,63 e 1,1 mmol g^{-1} para cada sólido respectivamente. A proposta de reação está na Figura 3.3.

Tabela 3.3 -Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) contidos nas amostras das bentonitas organofuncionalizadas com etileno sulfeto, etilenodiamina e etileno sulfeto-etenodiamina.

Sólidos	C %	C mmol g ⁻¹	N %	N mmol g ⁻¹	H %
BENT1-S	9,79	8,16	0,15	0,11	0,15
BENT1-S-en	10,03	8,36	2,28	1,63	2,58
BENT2-S	8,11	6,76	0,17	0,12	2,34
BENT2-S-en	10,57	8,81	1,54	1,1	2,58

Figura 3.3 - Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com o etileno sulfeto (S) e etilenodiamina (en).



Nesse esquema inicialmente o etileno sulfeto interage covalentemente com a argila com entrada de grupos na região interlamelar. A abertura do anel do etileno

sulfeto deve ocorrer considerando a alta reatividade desse composto e a reação com outros substratos hidroxilados como celulose e magadeita (SILVA FILHO et al., 2013) (OLIVEIRA et al, 2014). Também pode-se assegurar com base nos teores de carbono de cada sólido, derivado das matrizes BENT1 e BENT2, que a quantidade de material orgânico é praticamente a mesma, dentro do erro experimental, para cada par de matrizes, por exemplo, BENT1-S e BENT2-S.

3.1.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas e suas derivadas das bentonitas antes e após reações de modificação são apresentadas na Figuras 3.4. Os dados de perdas de massa e as faixas de temperatura estão resumidas na Tabela 3.4.

As curvas termogravimétricas das bentonitas apresentaram três perdas de massa: a primeira foi atribuída à saída de água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa foi atribuída à eliminação de água da região intercalar e a terceira foi associada à condensação de grupos hidroxila estruturais (PEREIRA et al, 2017) (AGUIAR et al, 2017) (BAYRAM et al, 2010). As temperaturas de perda de massa da amostra BENT2 foram diferentes da amostra BENT1 e as porcentagens de perda de massa foram menores que as observadas para BENT1. Esse comportamento pode estar associado à presença da fase nontronita e à hidratação devido a diferentes cátions entre as lamelas.

Após a reação com etileno sulfeto, as curvas de TG mostraram três etapas de decomposição térmica atribuídas à eliminação de água, decomposição de grupos orgânicos e condensação de OH. Além disso, a porcentagem de perda de massa associada ao primeiro evento de perda de massa foi menor que os valores dos sólidos cristalinos para ambas as bentonitas modificadas, sugerindo a característica hidrofóbica das amostras. A soma das perdas de massa da segunda e terceira etapas foram de 32,8% e 26,3% para BENT1-S e BENT2-S, respectivamente, e confirmaram o alto grau de organofuncionalização das amostras de bentonita. Após a intercalação da etilenodiamina, essa soma foi igual a 31,2% e 31,8% para BENT1-S-en e BENT2-S-en, respectivamente. Os dados de BENT1-S-en sugeriram que a organofuncionalização após a reação com diamina resultou na saída de algum etileno sulfeto intercalado, possivelmente associado a um efeito estérico, uma vez que os dados do CHN apresentaram maior teor de nitrogênio, enquanto a perda de massa do segundo e o terceiro evento foi menor.

Os resultados do TG estão de acordo com os resultados da análise elementar e confirmaram a imobilização dos compostos orgânicos pelo aumento das perdas de massa após a organofuncionalização.

Figura 3.4- (i) e (iii) Curvas termogravimétricas e (ii) e (iv) DTG das amostras de (i) e (ii) (a) BENT 1, (b) BENT 1-S, (c) BENT 1-S-en, (iii) e (iv) (a) BENT2, (b)BENT2-S, (c) BENT2-S-en.

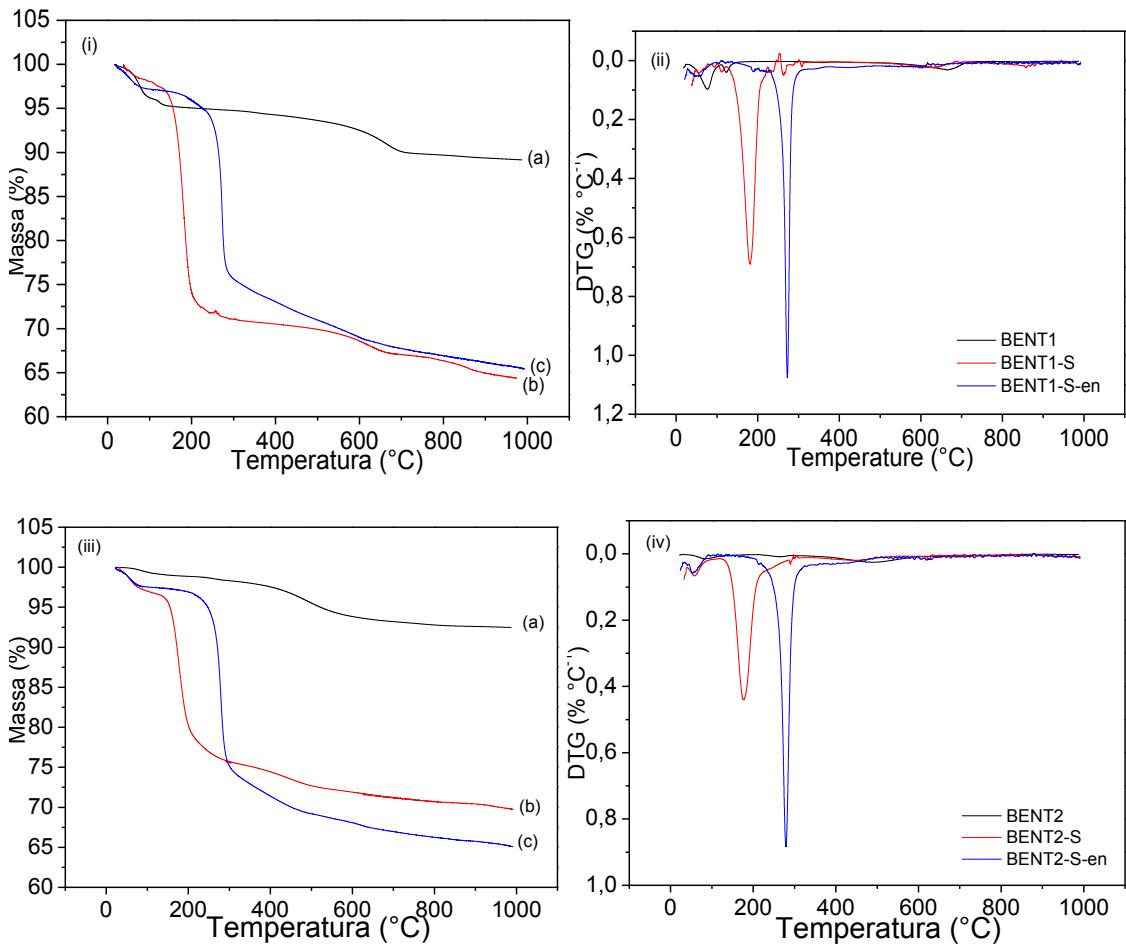


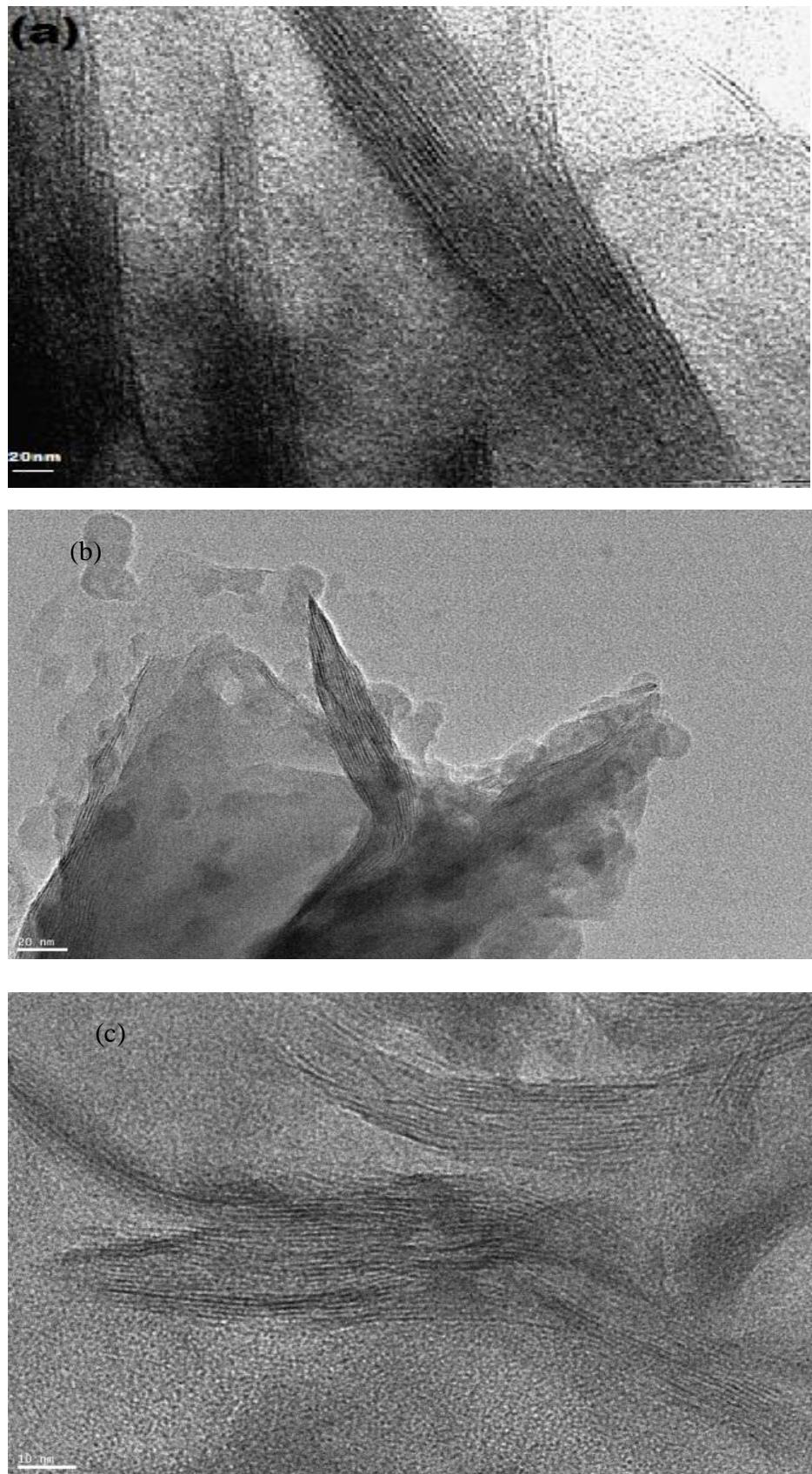
Tabela 3.4-Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com etileno sulfeto e etilenodiamina e intervalos de temperatura.

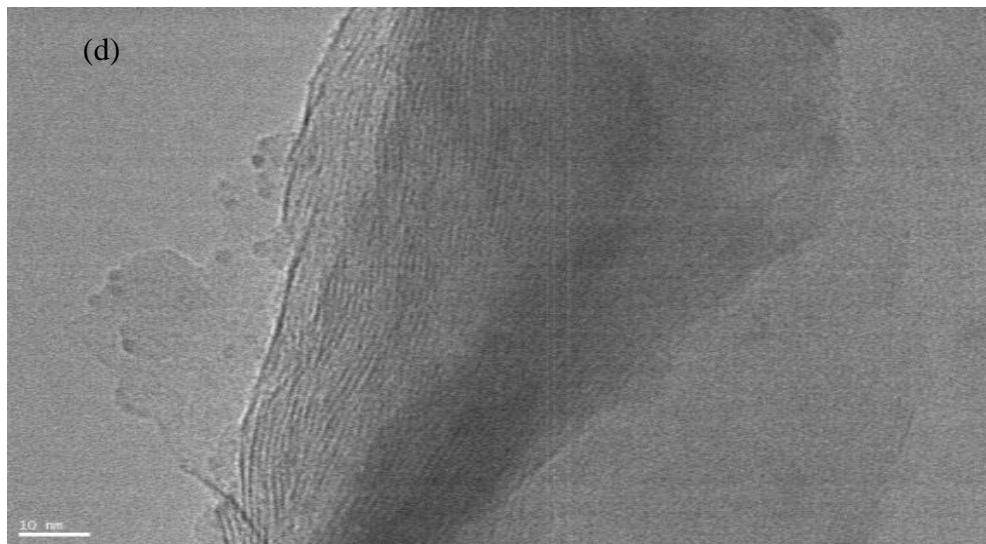
Amostra	Estágio	Perda de massa (%)	T (°C)	Perda total de massa (%)
BENT1	I	3,9	25-109	
	II	1,1	109-230	
	III	5,4	230-836	10,37
BENT1-S	I	2,4	26-121	
	II	26,6	121-329	
	III	6,2	329-933	35,2
	II+III	32,8		
BENT1-S-en	I	2,7	21-124	
	II	22,9	124-346	
	III	8,3	346-932	33,9
	II+III	31,2		
BENT2	I	1,1	21-193	
	II	0,6	193-299	
	III	5,4	299-766	7,07
BENT2-S	I	3,1	32-116	
	II	21,5	116-342	
	III	4,8	342-905	29,4
	II+III	26,3		
BENT2-S-en	I	2,4	24-118	
	II	26,2	118-406	
	III	5,6	406-928	34,3
	II+III	31,8		

3.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras das bentonitas precursoras e dos sólidos modificados com etileno sulfeto mostraram que a estrutura em camadas foi preservada indicando que o etileno sulfeto está presente no material (ISTRATE & CHEN, 2018) (Figura 3.5). Os espaçamentos entre as camadas foram de 1,21; 1,53; 1,30 e 1,44 nm para os sólidos BENT1, BENT1-S, BENT2 e BENT2-S, respectivamente, (estes espaçamentos foram calculados utilizando o Software Gatan Microscopy) o que está em concordância com os valores de 1,25; 1,54; 1,29 e 1,42 nm obtidos a partir dos dados DRX (Figura 3.1).

Figura 3.5 - Imagens de MET das amostras de (a) BENT1, (b) BENT1-S, (c)BENT2 e (d) BENT2-S.





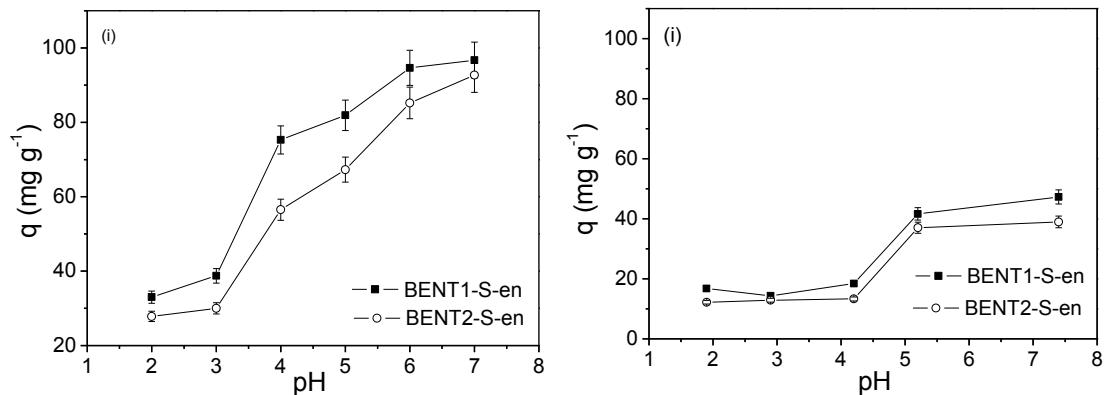
3.2 Estudo de adsorção

3.2.1 Efeito do pH

O processo de adsorção também é influenciado pelo pH do meio, uma vez que o pH tanto influencia a carga da superfície do sólido como o grau de dissociação ou ionização da espécie a ser adsorvida (GÖK et al, 2010). Então, em razão disso, investigou-se o efeito do pH nos processos de adsorção dos corantes azul e amarelo de remazol nos sólidos modificados, cujos resultados são encontrados na Figura 3.6. A capacidade de remoção máxima foi alcançada em pH 6,8 para os dois corantes investigados, que foi o pH da solução inicial. Este valor de pH foi selecionado como o mais adequado para os ensaios adsortivos.

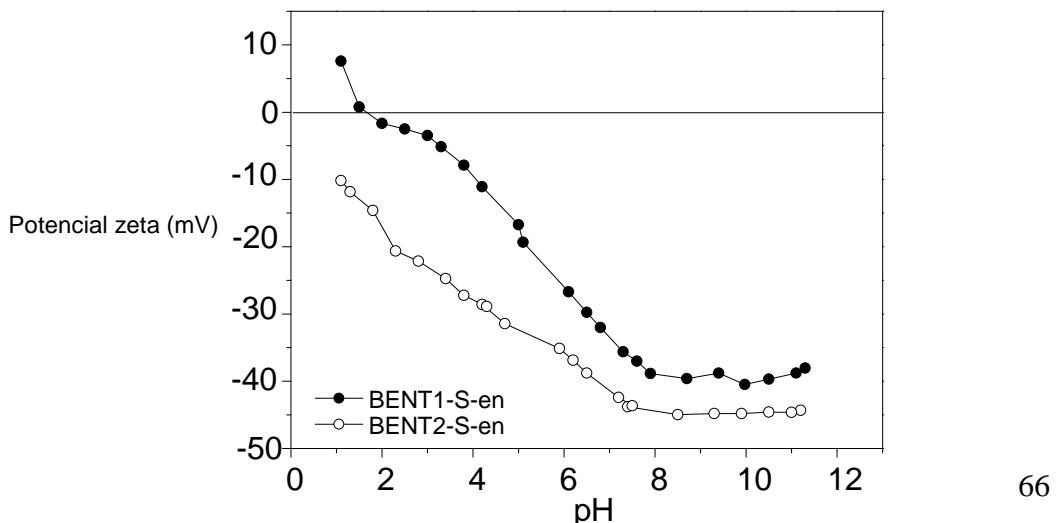
A medida de potencial zeta é bastante estudada pelos pesquisadores pois possibilita definir as propriedades da superfície, em relação a sua carga elétrica, e assim podendo encontrar o valor do ponto de carga zero (pH). Nesse sentido a adsorção de corante catiônico é favorecida em pH maior do que potencial Zeta, já o corante aniónico é o inverso, uma vez que a superfície se encontra carregada positivamente (YAGUB et al, 2014).

Figura 3.6 - Efeito do pH sobre a adsorção do (i) azul de remazol e do (ii) amarelo de remazol nos sólidos modificados a 298 ± 1 K.



Os resultados das medidas de potencial Zeta estão na Figura 3.7. O sólido BENT1-S-en tem carga zero em pH = 1,5 e a amostra BENT2-S-en não tem ponto de carga zero, mostrando valores negativos de carga em toda a faixa de pH investigada. Normalmente nos pH's mais baixos mais prótons estarão disponíveis em solução para interagir com a superfície do sólido, aumentando assim a carga positiva na superfície, dessa forma, atraindo eletrostaticamente espécies negativamente carregadas, como por exemplo, corantes aniônicos (THUE et al., 2018). Tal fato não foi observado na nossa investigação, conforme os resultados dos testes de influência do pH, constantes na figura 3.6, ou seja, em pH maior que 6,0 foi onde se observou o maior valor da quantidade de corante adsorvida na superfície do material modificado. Levando em conta esses resultados, é provável que outros efeitos estejam favorecendo a interação, tendo em vista que os resultados não justificam a interação do tipo eletrostática em pH 6,8, pois, nessas condições as superfícies de ambos os sólidos estão negativamente carregadas.

Figura 3.7 - Medidas de potencial Zeta dos sólidos modificados.



3.2.2 Efeito da dosagem do adsorvente

Os efeitos da dosagem dos adsorventes sobre a remoção dos corantes aniónicos pelas bentonitas modificadas foram investigados com o propósito de possibilitar a saturação dos sítios ativos dos sólidos. Os resultados estão nas Figuras 3.8 e 3.9. Para os dois sólidos estudados BENT1-S-en e BENT2-S-en, a maior adsorção foi utilizando 100 mg com 45% de remoção para o corante azul de remazol e 75 mg com 55% de remoção para o amarelo de remazol. É importante destacar que a eficiência de remoção manteve um valor constante para todos os adsorventes, quando usado 100 mg e 75 mg, devido à saturação dos sítios ativos. Estas quantidades utilizadas nas investigações posteriores.

Figura 3.8- Efeito da dosagem dos adsorventes para os sólidos modificados (a) BENT1-S-en e (b) BENT2-S-en na adsorção do azul de remazol.

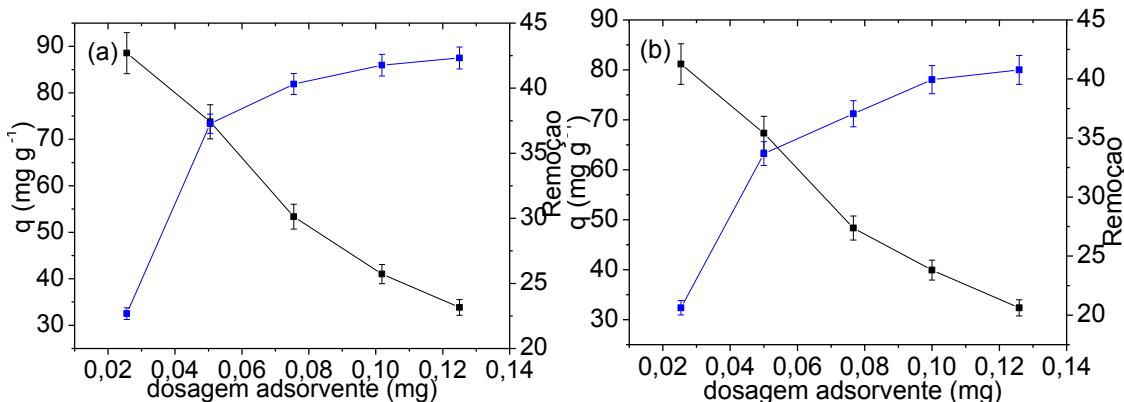
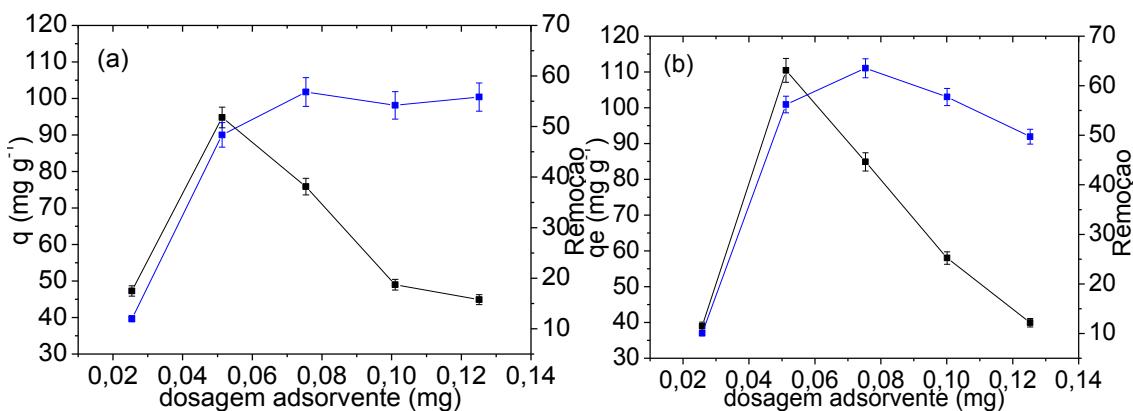


Figura 3.9- Efeito da dosagem dos adsorventes para os sólidos modificados (a) BENT1-S-en e (b) BENT2-S-en na adsorção do amarelo de remazol.



3.2.3 Isoterma de tempo

As isotermas de tempo na interface sólido/solução têm como objetivo encontrar o tempo de saturação do adsorvente a partir de medidas de concentração da espécie em solução com o tempo, até o momento em que sistema reacional atinja o equilíbrio. Com a concentração e o tempo é possível encontrar o modelo cinético de adsorção que melhor se ajuste a esses dados. Nas isotermas de tempo para a adsorção dos corantes nos sólidos modificados, o tempo variou de 30 a 600 min, conforme apresentado nas Figuras 3.10 e 3.11. Os tempos de equilíbrio de reação foram atingido em 300 min para o corante azul de remazol e em 450 min para o amarelo de remazol para os sólidos estudados. As isotermas demonstram que ocorreu saturação para os dois sólidos dentro do intervalo de tempo aplicado.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir das isotermas de tempo, usando tratamentos matemáticos de equações não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, cujas representações gráficas são apresentadas nas Figuras 3.10 e 3.11, juntamente com as curvas experimentais, e os valores dos parâmetros de cada modelo estão nas Tabelas 3.5 e 3.6. Os resultados indicam que os dados das isotermas de tempo para ambos os sólidos, BENT1-S-en e BENT2-S-en, foram melhor ajustados à equação de pseudo-segunda ordem para os dois corantes estudados com coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,992 e com valores de q teóricos bem próximos aos de q experimentais.

Figura 3.10 – Isotermas de tempo experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para a adsorção do azul de remazol nas amostras (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en, a 500 mg L⁻¹, pH 6,8 e 298 ± 1 K.

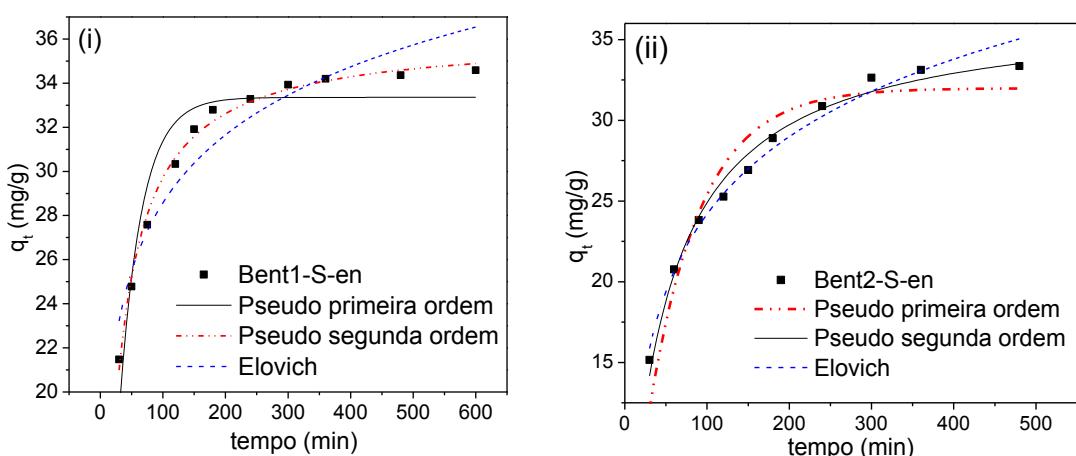


Figura 3.11-Ajustes dos dados da cinética de adsorção do amarelo de remazol aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para as amostras (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en, a 500 mg L⁻¹, pH 6,8 e 298 ± 1 K.

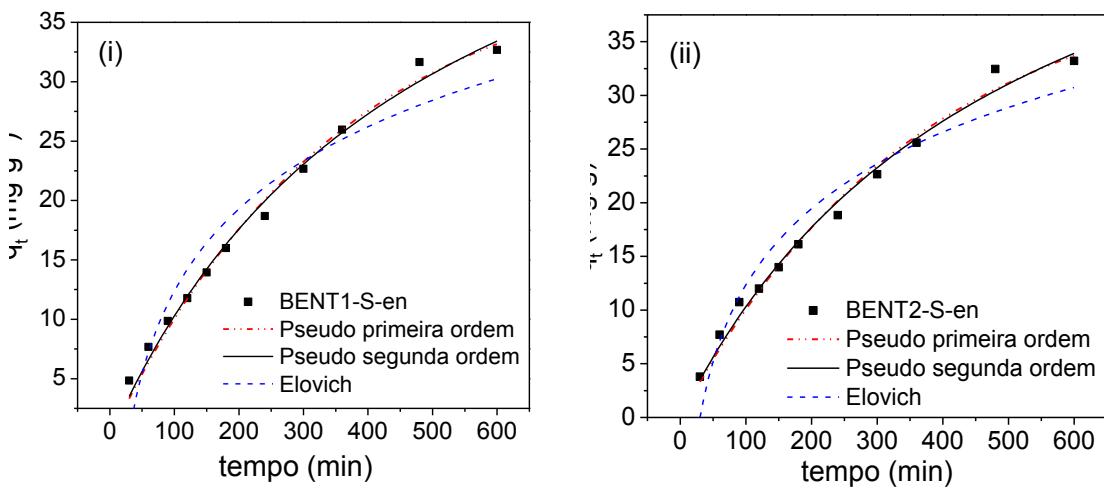


Tabela 3.5- Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de remazol nos sólidos BENT1-S-en e BENT2-S-en, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, a 500mg L⁻¹, pH 6,8 e 298 ± 1 K.

Modelo	Amostra	
	BENT1-S-en	BENT2-S-en
$q_e(\text{exp})(\text{mg.g}^{-1})$	34,2	33,1
Pseudo-primeira ordem		
$q_e(\text{teor.})(\text{mg.g}^{-1})$	33,4	31,9
$k_1(10^{-2} \text{ min}^{-1})$	2,8	1,6
R^2	0,900	0,910
Pseudo-segunda ordem		
$q_e(\text{teor.})(\text{mg.g}^{-1})$	36,2	36,9
$k_2(10^{-3} \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	1,3	0,6
R^2	0,992	0,984
Elovich	0,4	0,7
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	27,4	2,3
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	0,2	0,1
R^2	0,910	0,982

Tabela 3.6- Parâmetros cinéticos da adsorção do amarelo de remazol nos sólidos BENT1-S-en e BENT2-S-en, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich a 500 mg L⁻¹, pH 6.8 e 298 ± 1 K.

Amostra		
Modelo	BENT1-S-en	BENT2-S-en
$q_{e(\text{exp})}(\text{mg.g}^{-1})$	32,7	33,2
Pseudo-primeira ordem		
$q_{e(\text{teor.})}$	40,5	41,6
$k_1(10^{-2} \text{ min}^{-1})$	0,002	0,002
R^2	0,988	0,986
Pseudo-segunda ordem		
$q_{e(\text{teor.})}(\text{mg.g}^{-1})$	60,8	62,5
$k_2(10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$3,310^{-5}$	$3,110^{-5}$
R^2	0,989	0,988
Elovich		
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,3	0,3
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	0,1	0,1
R^2	0,9186	0,9279

3.2.4 Efeito da concentração do corante

As isotermas de concentração foram realizadas para obter a quantidade máxima adsorvida do corante utilizando o melhor valor de pH e dosagem do sólido em 24 h. As isotermas apresentam um patamar de saturação sendo o sólido BENT1-S-en o que apresentou maior capacidade de retenção para os corantes estudados de 42,5 e 64,8 mg.g⁻¹ para o azul e o amarelo de remazol, respectivamente, enquanto que para o BENT2-S-en, os valores foram da ordem de 42 mg. As isotermas experimentais foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a obtenção dos parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção, conforme ilustram as isotermas não linearizadas nas Figuras 3.12 e 3.13. Os parâmetros resultantes dos ajustes aos modelos citados estão apresentados nas Tabelas 3.7 e 3.8. De acordo com os valores de

coeficientes de correlação para cada modelo não ocorreu uma boa concordância dos dados experimentais com os teóricos.

Figura 3.12 – Isotermas de equilíbrio experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para a adsorção do azul de remazol para os sólidos (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en a 298 K e pH 6.8. As imagens inseridas referem-se aos sólidos antes e após adsorção.

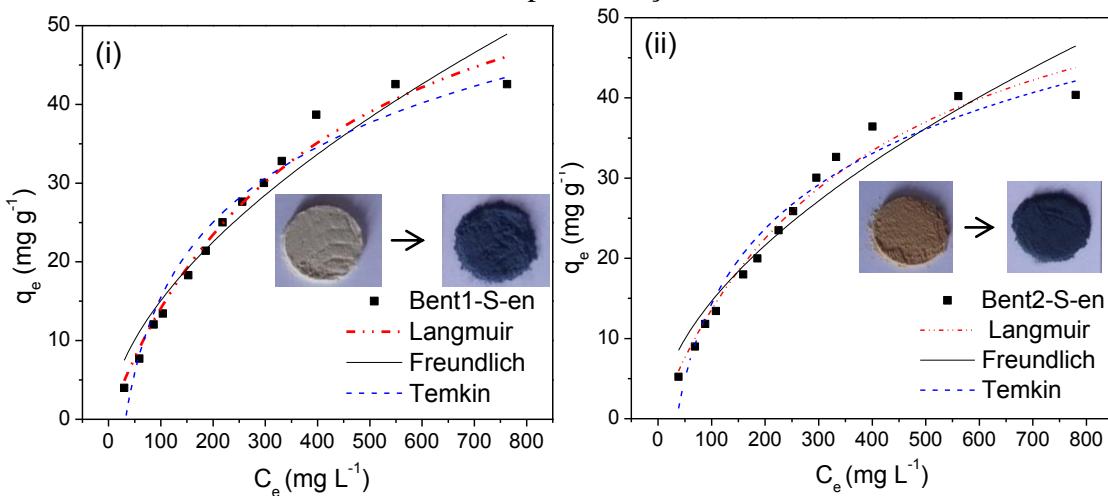


Tabela 3.7- Parâmetros de adsorção do azul de remazol para os sólidos modificados a pH 6,8 e 298 K \pm 1 K, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim.

Amostra		
Modelo	BENT1-S-en	BENT2-S-en
$q_{e(\text{exp})}(\text{mg.g}^{-1})$	64,8	43,1
Langmuir		
$q_{\text{máx}}(\text{mg.g}^{-1})$	70,1	65,0
$K_L(10^{-4}\text{L mg}^{-1})$	2,4	2,6
R^2	0,980	0,976
Freundlich		
n_f	1,8	1,1
$K_f(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$	1,0	1,8
R^2	0,9356	0,9266
Temkin		
$A_T(\text{L mg}^{-1})$	0,03	0,03
$b_T(\text{J mol}^{-1})$	182,9	186,1
R^2	0,953	0,958

Figura 3.13 - Isotermas de equilíbrio experimentais e respectivos ajustes não lineares aos modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para a sorção do amarelo de remazol para os sólidos (i) BENT1-S-en e (ii) BENT2-S-en 298 K e pH 6.8.

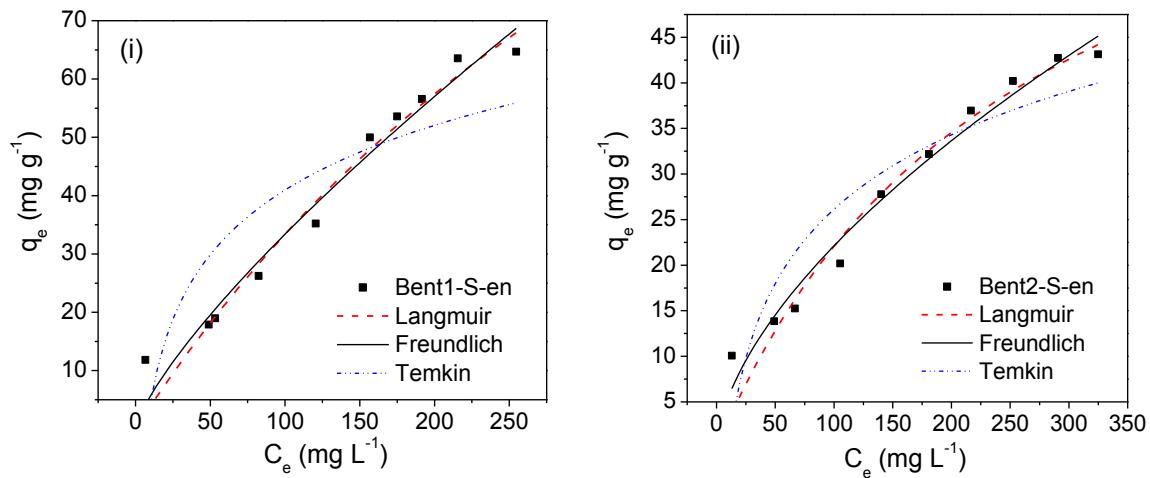


Tabela 3.8 - Parâmetros de adsorção do amarelo de remazol para os sólidos modificados a pH 6,8 e 298 K \pm 1 K, de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim.

Amostra		
Modelo	BENT1-S-en	BENT2-S-en
$q_{e(\text{exp})}$ (mg.g ⁻¹)	64,8	43,1
Langmuir		
$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	206,1	79,7
K_L (10 ⁻⁴ L mg ⁻¹)	1,93 10 ⁻³	3,83 10 ⁻³
R^2	0,9601	0,9588
Freundlich		
n_f	1,29	1,65
K_f (mg.g ⁻¹)(mg.L ⁻¹) ^{1/n}	0,95	1,36
R^2	0,9626	0,9731
Temkin		
A_T (L mg ⁻¹)	0,1	0,1
b_T (J mol ⁻¹)	157,4	206,1
R^2	0,7	0,8

3.2.5 Caracterizações dos híbridos após interação com o corante

Os espectros de IV apresentam algumas modificações após a interação com os corantes estudados. Foi observado um deslocamento para comprimento de onda mais baixo de 3330 cm^{-1} para 3310 cm^{-1} referente aos grupos OH e NH₂. A banda característica do corante apareceu em 1195 cm^{-1} nos espectros dos sólidos evidenciando a adsorção do corante (PEREIRA et al., 2017). Nos espectros também houve deslocamento da banda amina observado em 1526 cm^{-1} a 1497 cm^{-1} , sugerindo a interação destes grupos com o corante. Nos difratogramas (Figuras 3.14 e 3.15) não foi observado mudanças significativas sugerindo que a interação dos sólidos com cada corante ocorreu na superfície do argilomineral, esse mesmo comportamento é evidenciado na Figura 3.15 onde não há alteração nos picos dos difratogramas para os sólidos modificados com o corante amarelo de remazol.

Figura 3.14- (i) Espectros de infravermelho dos sólidos antes e após a remoção do azul de remazol (az) e (ii) os difratogramas para (a) BENT1-S-en, (b) BENT1-S-en-az, (c) BENT2-S-en e (d) BENT2-S-en-az.

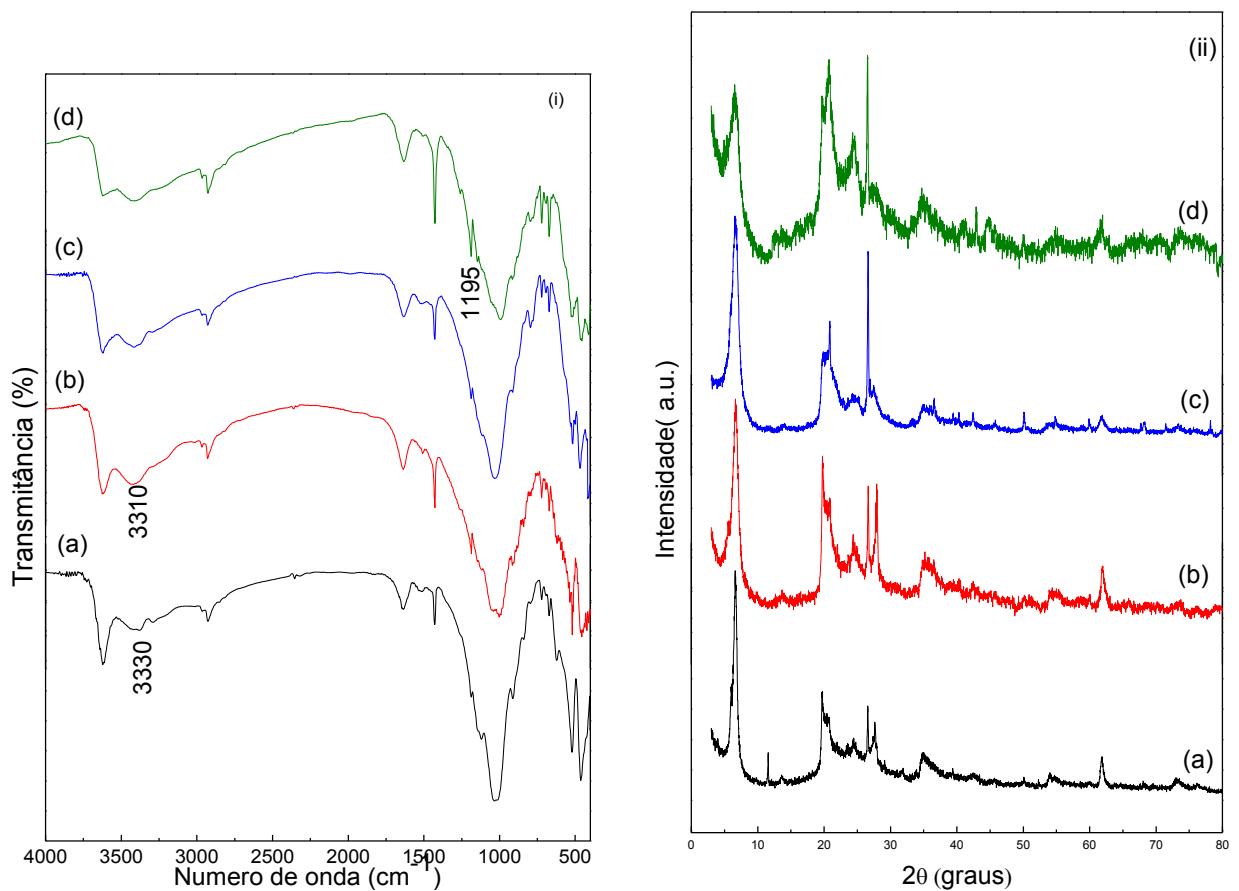
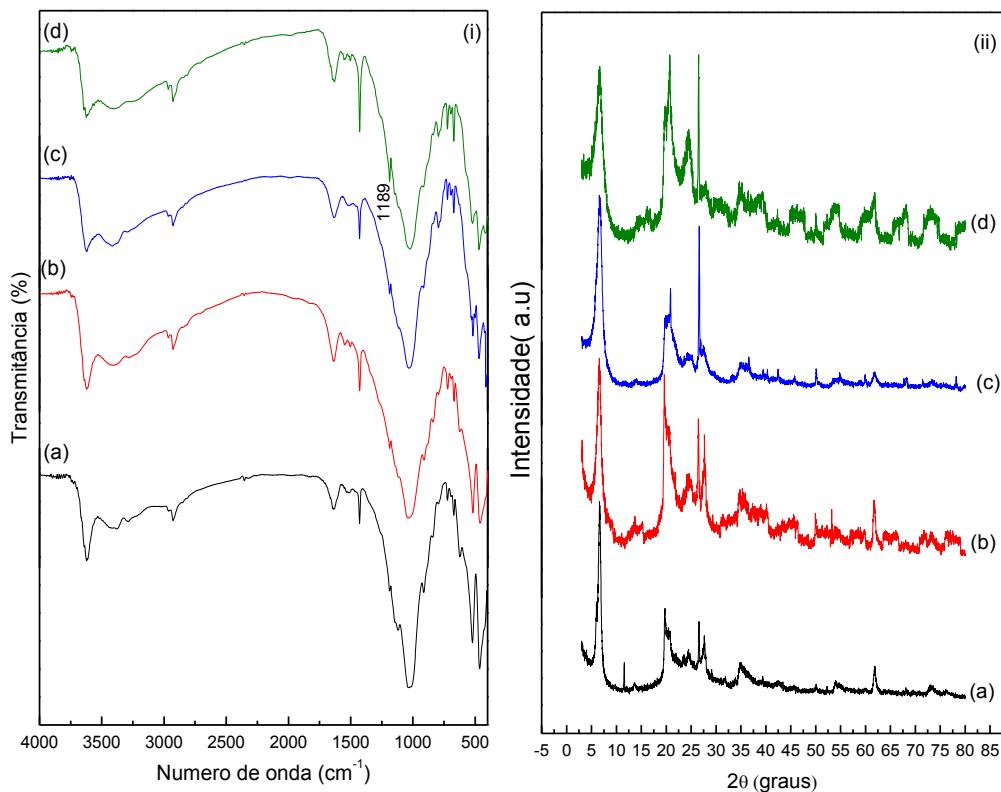
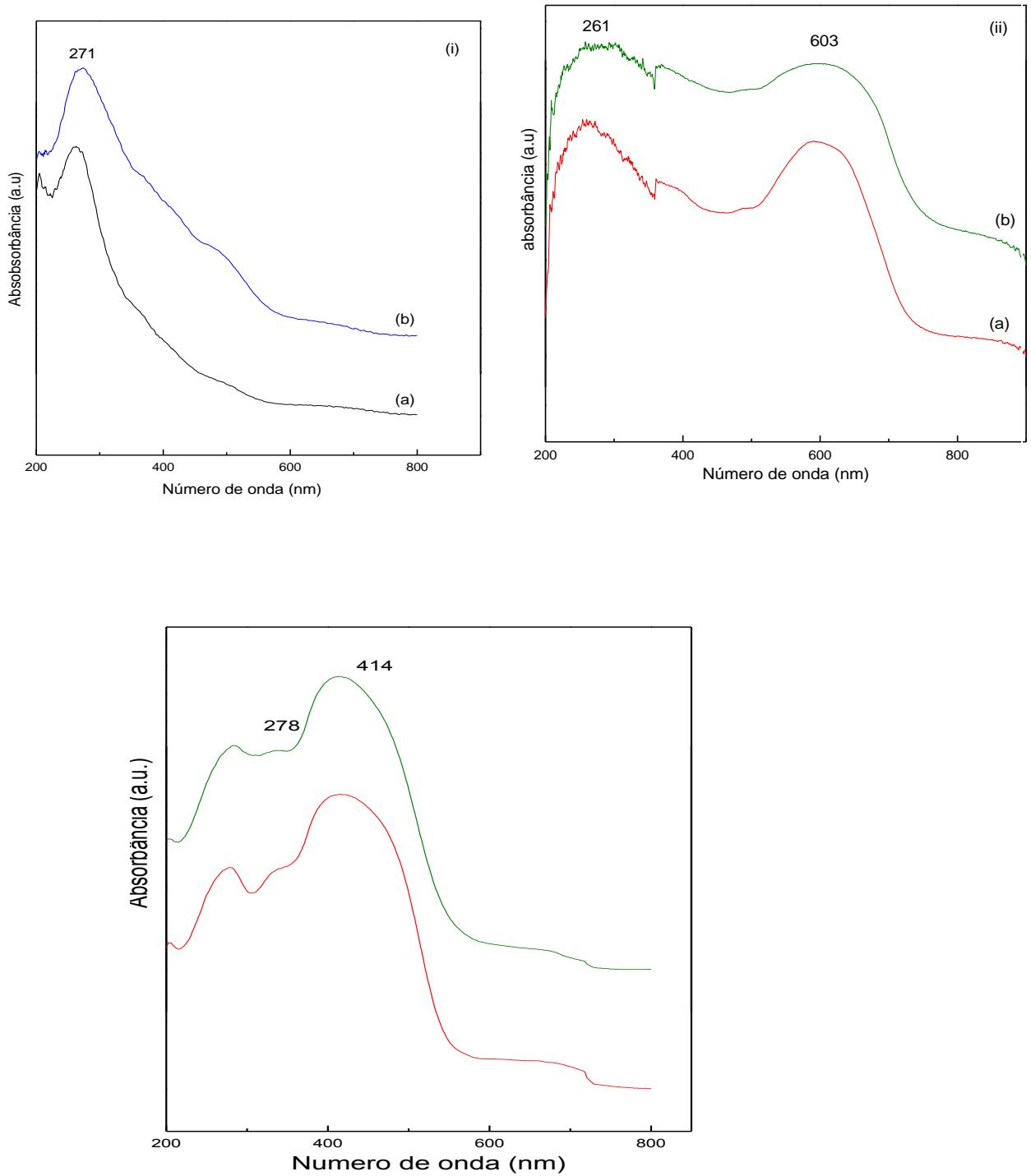


Figura 3.15- (i) Espectros de infravermelho dos sólidos antes e após a remoção do amarelo de remazol (am) e (ii) os difratogramas para (a) BENT1-S-en, (b) BENT1-S-en-am, (c) BENT2-S-en e (d) BENT2-S-en-am.



Antes da interação com o corante, esses sólidos foram analisados por espectroscopia de UV-Vis, cujos espectros apresentaram uma banda centrada em 271 nm, referente a transferência de carga dos elementos do argilomineral (Figura 3.16). Os espectros dos sólidos após a interação com o corante, híbridos, apresentaram bandas em 261 e 603 nm, devido as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ presentes na estrutura do corante (MONTAGNER et al., 2011).

Figura 3.16- Espectros UV-vis no estado sólido para (a) BENT1-S-en, (b) BENT2-S-en, (i) antes, (ii) após a adsorção do corante azul de remazol e (iii) com o amarelo de remazol.

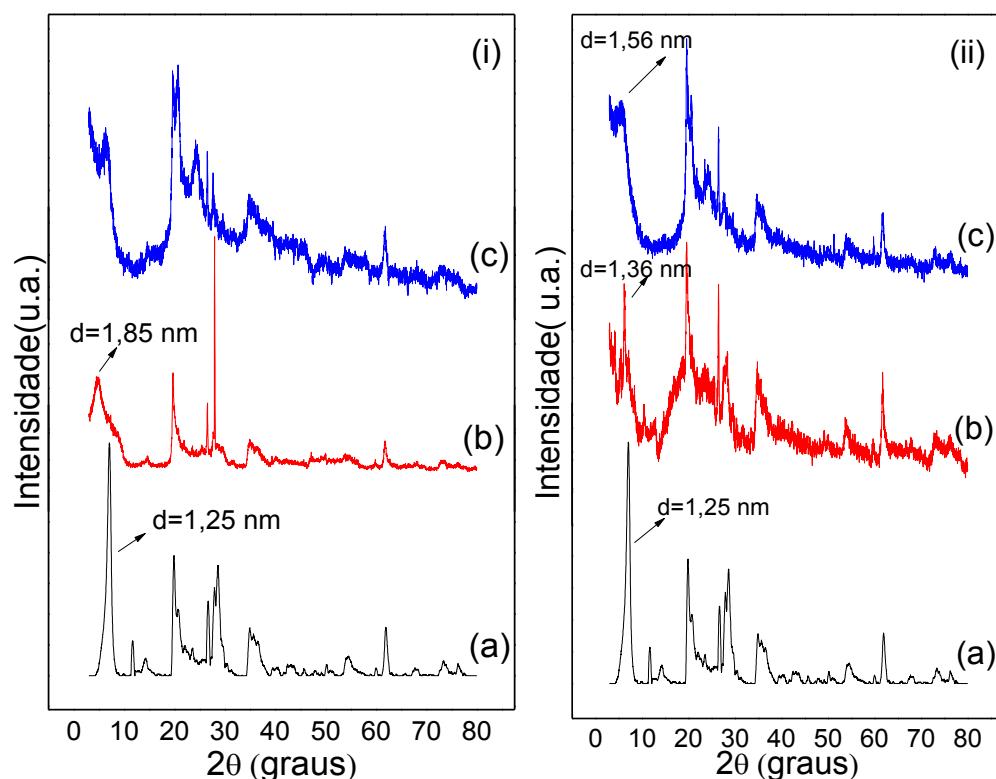


3.3 Caracterizações das bentonitas silanizadas e após reação com etileno sulfeto

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas dos sólidos modificados com os silanos 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano estão representados na Figuras 3.17. De acordo com essas figuras, a reação de silanização provocou um aumento no espaçamento basal em todos os sólidos estudados e com valor semelhante aos de alguns trabalhos reportados na literatura (ABEYWARDENA & PERERA, 2017). O sólido BENT1-AP modificado com 3-aminopropiltrimetoxissilano passou da distância interlamelar de 1,25 para 1,85 nm, obtendo-se um espaçamento basal expressivo, indicando que houve intercalação do silano no suporte. Após interação com etileno sulfeto, em BENT1-AP-S, houve um alargamento do pico principal indicando possível exfoliação do material.

Figura 3.17- Difratogramas de raios X das amostras (i) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-AP e (c) BENT1-AP-S e (ii) (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-MPTMS e (c) BENT1-MPTMS-S.

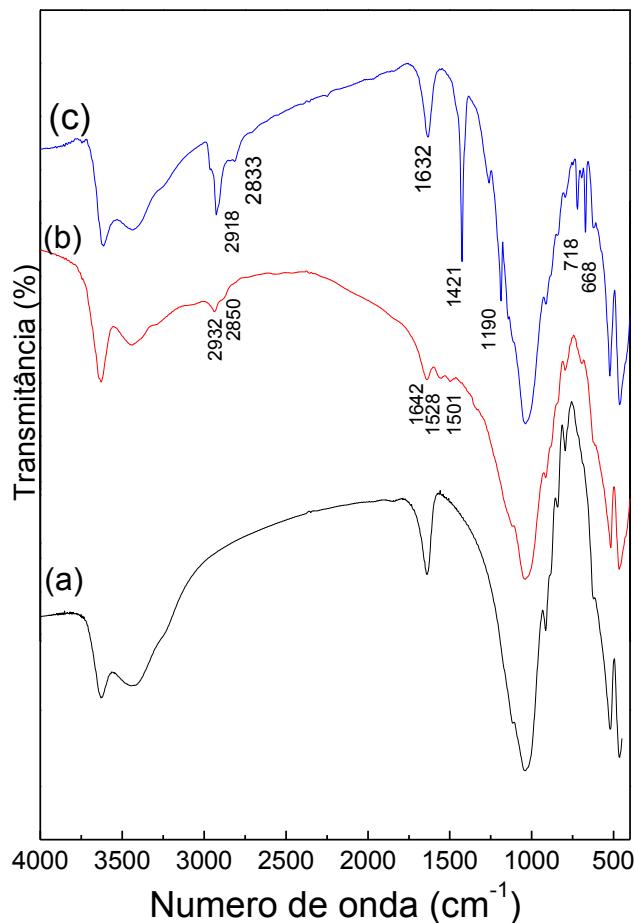


O sólido modificado com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, BENT1-MPTMS, a distância interlamelar variou de 1,25 para 1,36 nm, obtendo-se um espaçamento basal significativo com relação ao do sólido original, que é um indicativo da intercalação do silano na matriz inorgânica. Já para o sólido BENT1-MPTMS-S houve um aumento bastante significativo da distância interlamelar de 1,36 para 1,56 nm, que pode ser uma indicação de que o grupo mercapto do silano reagiu efetivamente com etileno sulfeto ou que o etileno sulfeto polimerizou, provocando assim esse aumento no espaçamento basal do sólido.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

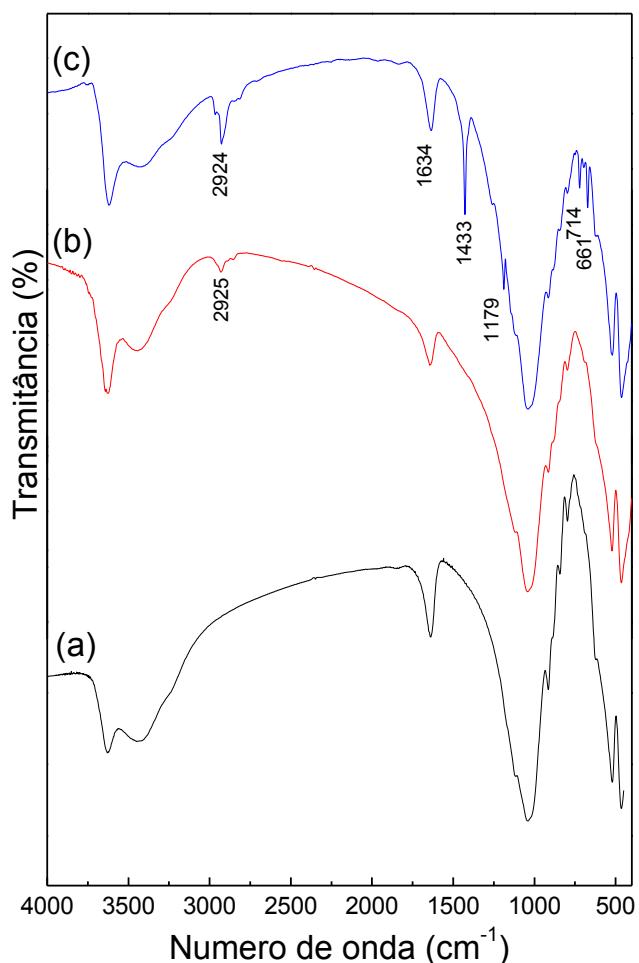
Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos BENT1, BENT1-AP e BENT1-AP-S estão apresentados na Figura 3.18. A princípio percebe-se o aparecimento de novas bandas após a reação de funcionalização com o silano 3-aminopropiltrimetoxisilano, entretanto, os sinais referentes ao esqueleto da bentonita foram mantidos. O aparecimento das bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H em torno de **2938 e 2850 cm⁻¹**, o qual representa um forte indício do sucesso na modificação dos sólidos com o silano (SHEN et al, 2007). Além do aparecimento de uma banda em torno de 1421 cm⁻¹, referente à deformação do grupo CH₂.

Figura 3.18- Espectros de IV para (a) bentonita argentina (BENT1) e seus sólidos modificados (b) BENT1-AP e (c) BENT1-AP-S.



Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos modificados da bentonita, BENT1, pelo agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (Figura 3.19) apresenta uma banda em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional da ligação C-H (LIN-VIEN et al., 1991). As bandas características das ligações S-H aparecem em torno de $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ não foram observadas nos espectros devido as suas baixas intensidades e a ligação C-S-H é observada em 966 e 908 cm^{-1} (OLIVEIRA et al., 2014). Absorções em $600\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ referentes a ligações S-S não foram evidenciadas neste trabalho (LIU et al, 2018).

Figura 3.19 - Espectros de IV para (a) BENT1, e seus sólidos modificados (b) BENT1-MPTMS e (c) BENT1-MPTMS-S.



3.3.3 Análise elementar CHN

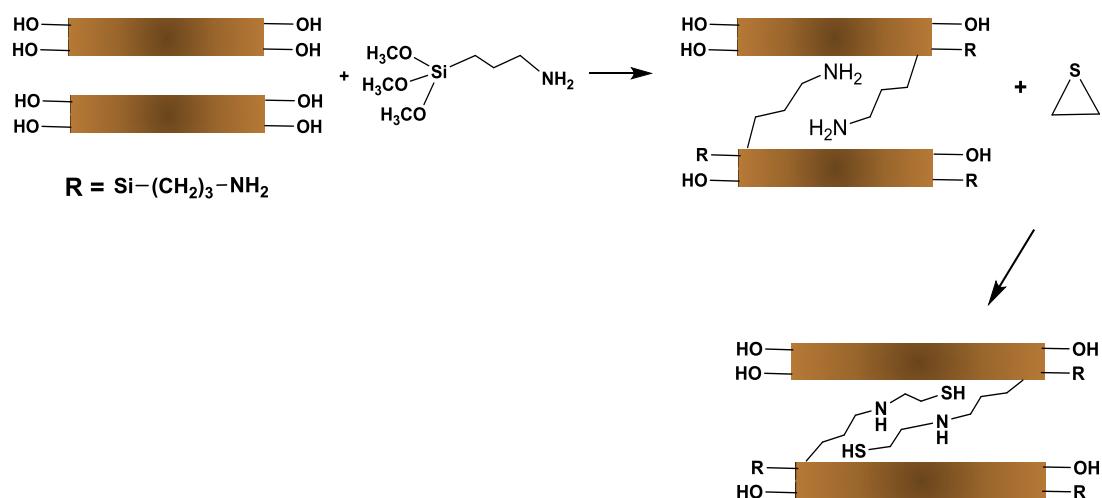
Os sólidos modificados com as moléculas do 3-aminopropiltrimetoxisilano (BENT1-AP e BENT1-AP-S) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (BENT1-MPTMS e BENT1-MPTMS-S) foram caracterizados por análise elementar, visando a determinação quantitativa do índice de imobilização nos suportes. Na Tabela 3.9 estão os dados do percentual de carbono imobilizado nos suportes demonstram a efetividade da reação.

Tabela 3.9 - Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) quantidade nos sólidos modificados.

Sólidos	C %	C mmol g ⁻¹	N %	N mmol g ⁻¹	H %
BENT1-AP	3,05	2,54	1,06	0,76	1,57
BENT1-AP-S	20,24	16,86	0,74	0,53	3,74
BENT1-MPTMS	2,80	2,33	0,02	-	1,28
BENT1-MPTMS-S	13,86	11,55	0,26	0,18	2,62

Os sólidos derivados dos sólidos silanizados com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e que depois reagiram com o etileno sulfeto, subsequentemente, apresentaram um percentual elevado no teor de carbono de cerca de 13,86% para o sólido BENT1-MPTMS-S e 20,24% para o sólido BENT1-AP-S, comprovando assim a imobilização dessa molécula nos suportes silanizados. Verifica-se que a reação com o silano MPTMS, o grau de imobilização foi inferior possivelmente associado ao fato que o próprio agente AP catalisa a reação, tornando a reação mais efetiva no tempo estudo. Uma ilustração da sequência das reações está apresentada na Figura 3.20.

Figura 3.20 - Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com 3-aminopropiltrimetoxisilano e etileno sulfeto.



3.3.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das bentonitas funcionalizadas e não funcionalizadas estão graficamente representadas na Figura 3.21 e os seus respectivos percentuais de perda de massa na tabela 3.10. Observa-se na Figura 3.21 que os sólidos silanizados possuem perda de massa superior ao sólido precursor (BENT1), indicando a incorporação do agente sililante no material comprovando e a efetividade da interação.

O primeiro evento de perda de massa do sólido BENT1 e de suas respectivas formas silanizadas é referente à água fisicamente adsorvida na superfície do material e água de hidratação dos cátions interlamelares e a última perda de massa é atribuída a desidroxilação da estrutura da argila.

A curva termogravimétrica do sólido BENT1-AP mostra um evento de perda de massa no intervalo de temperatura de 181-742 °C (8,61%) que pode ser atribuído à matéria orgânica, já para o sólido BENT1-MPTMS, a curva mostra dois eventos de perda de massa, o primeiro no intervalo de 217-540 °C (4,39%) e o segundo entre 540-795 °C (3,38%), que é correspondente à degradação da matéria orgânica. Estes mesmos sólidos BENT1-AP (1,18%) e BENT1-MPTMS (1,52%) mostraram perdas de massa, relacionada à desidroxilação do suporte, inferior ao sólido BENT1 (5,39%), uma vez que o silano se liga aos grupos silanóis e assim diminui o seu percentual nas estruturas desses materiais.

Os sólidos modificados com etileno sulfeto BENT1-AP-S e BENT1-MPTMS-S mostraram um percentual de perda de massa de 51,55% e 50,48%, respectivamente, comprovando assim a efetividade da interação do etileno sulfeto com as matrizes silanizadas.

Figura 3.21 -Curvas termogravimétricas (i) e (iii); DTG (ii) e (iv); (a)BENT1, (b)BENT1-AP e (c)BENT1-AP-S e (iii) e (iv) (a)BENT1, (b)BENT1-MPTMS e (c)BENT1-MPTMS-S.

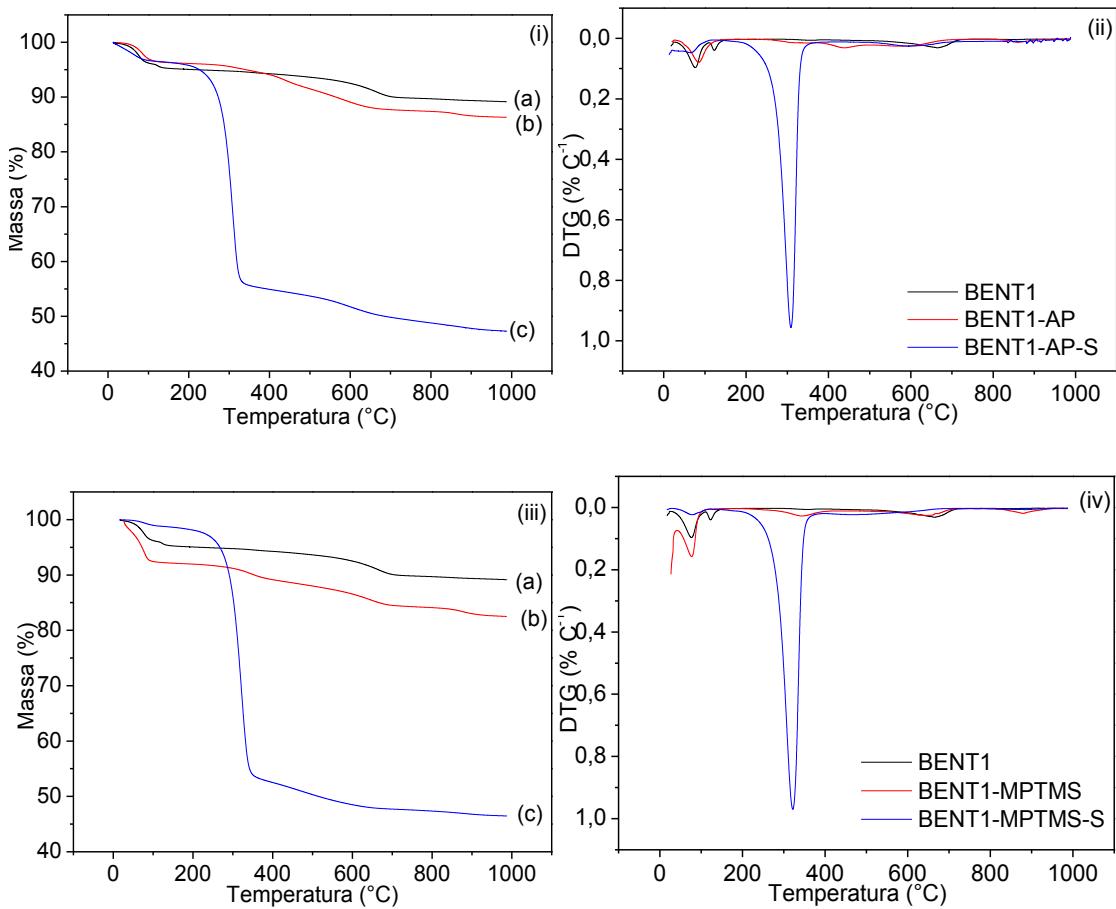


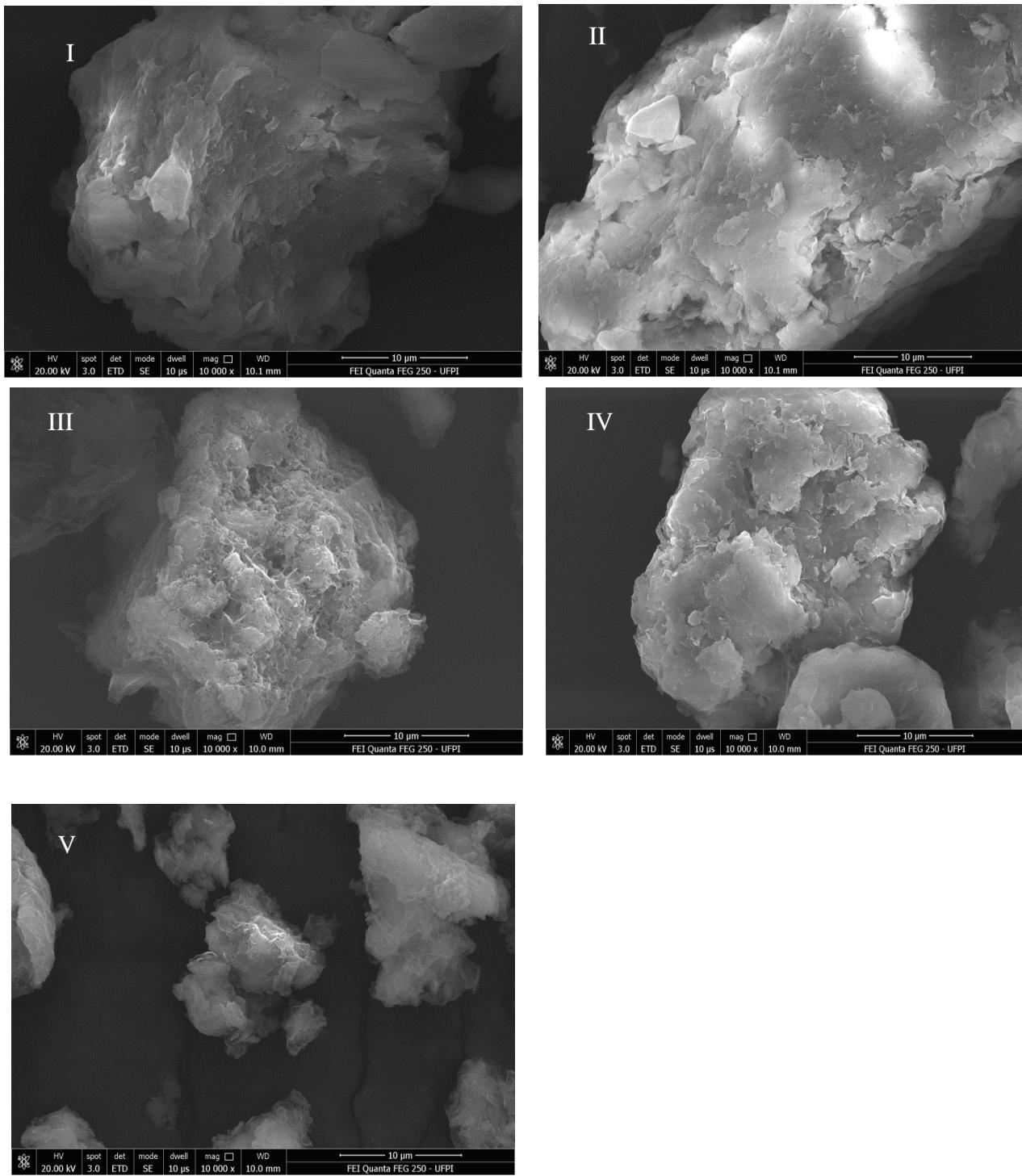
Tabela 3.10- Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com 3-aminopropiltrimetoxisilano e 3-mercaptopropiltrimetoxissilanono nos intervalos de temperatura.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda total de massa (%)
BENT1	I	3,85	17-109	10,37
	II	1,13	109-230	
	III	5,39	230-836	
BENT1-AP	I	3,77	20-181	13,56
	II	8,61	181-742	
	III	1,18	742-950	
BENT1-AP-S	I	4,07	13-173	51,55
	II	41,16	173-420	
	III	6,32	420-820	
BENT1-MPTMS	I	8,06	27-217	17,35
	II	4,39	217-540	
	III	3,38	540-795	
	IV	1,52	795-961	
BENT1-MPTMS-S	I	1,33	17-148	50,48
	II	49,15	148-541	

3.3.5 Microscopia eletrônica varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização da morfologia de um determinado material. A bentonita e os sólidos modificados também foram caracterizados por esta técnica. Logo, as micrografias do sólido original e os sólidos modificados estão representados na Figura 3.22. As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos silanizados mostraram a manutenção da morfologia com presença de partículas não uniformes, típicas do processo de organofuncionalização.

Figura 3.22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos (I) BENT1, (II) BENT1-AP, (III) BENT1-AP-S, (IV) BENT1-MPTMS e (V) BENT1-MPTMS-S.

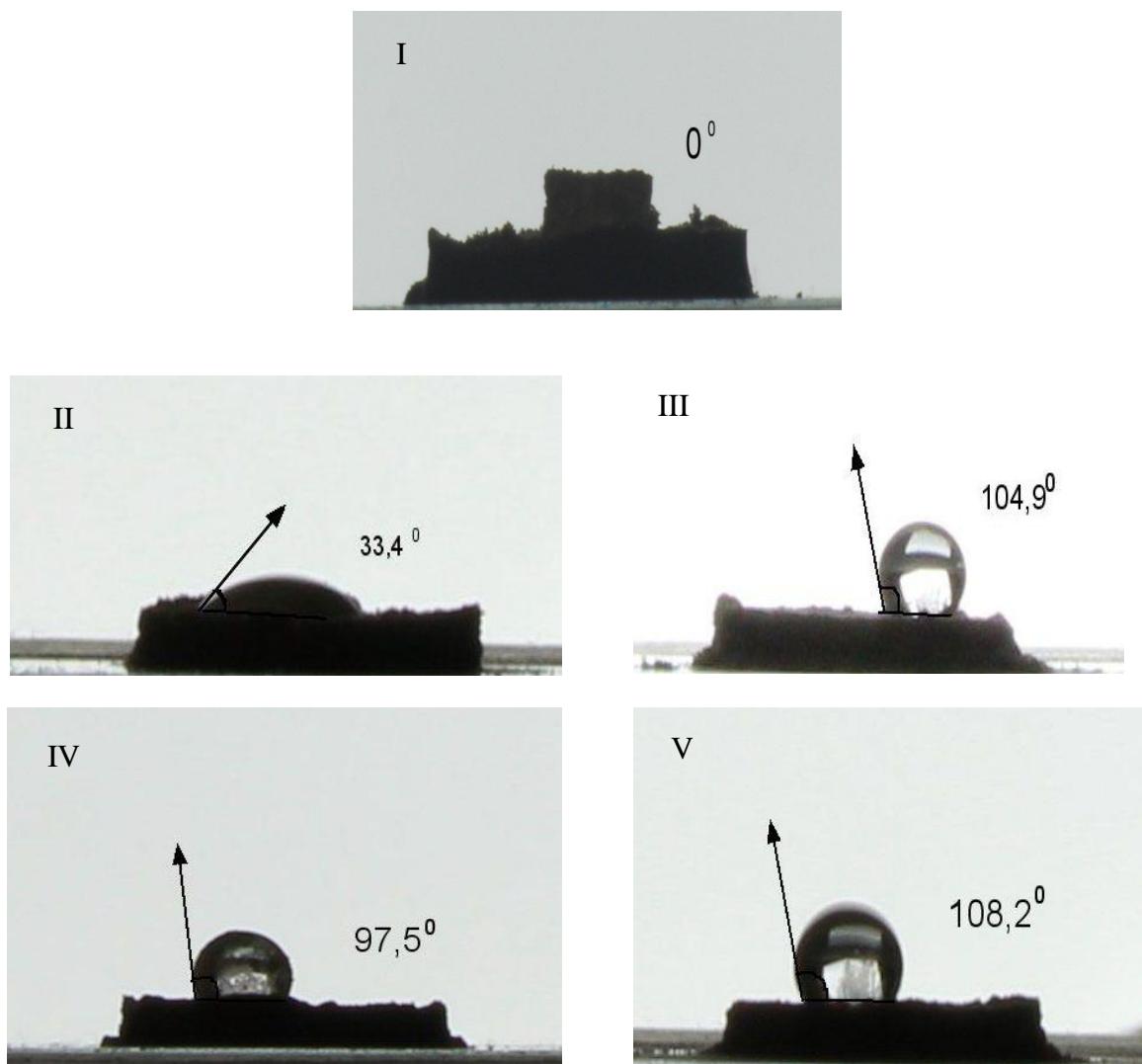


3.3.6 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato são utilizadas para medir o quanto o material é hidrofóbico, essas medidas estão relacionadas a molhabilidade que é a tendência de um líquido se espalhar ou não por uma determinada superfície e o ângulo (θ) é o ângulo de contato que é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido. De acordo com a literatura, materiais hidrofóbicos geralmente apresentam valor de ângulo de contato maior ou igual a 90^0 e materiais superhidrofóbicos com ângulo de contato maior ou igual a 150^0 (LUZ et al, 2008).

Desta forma, na Figura 3.23 estão apresentadas as imagens das medidas de ângulo de contato para os sólidos modificados.

Figura 3.23- Imagens de ângulo de contato para os sólidos I) BENT1, (II) BENT1-AP, (III) BENT1-AP-S, (IV) BENT1-MPTMS e (V)BENT1-MPTMS-S.

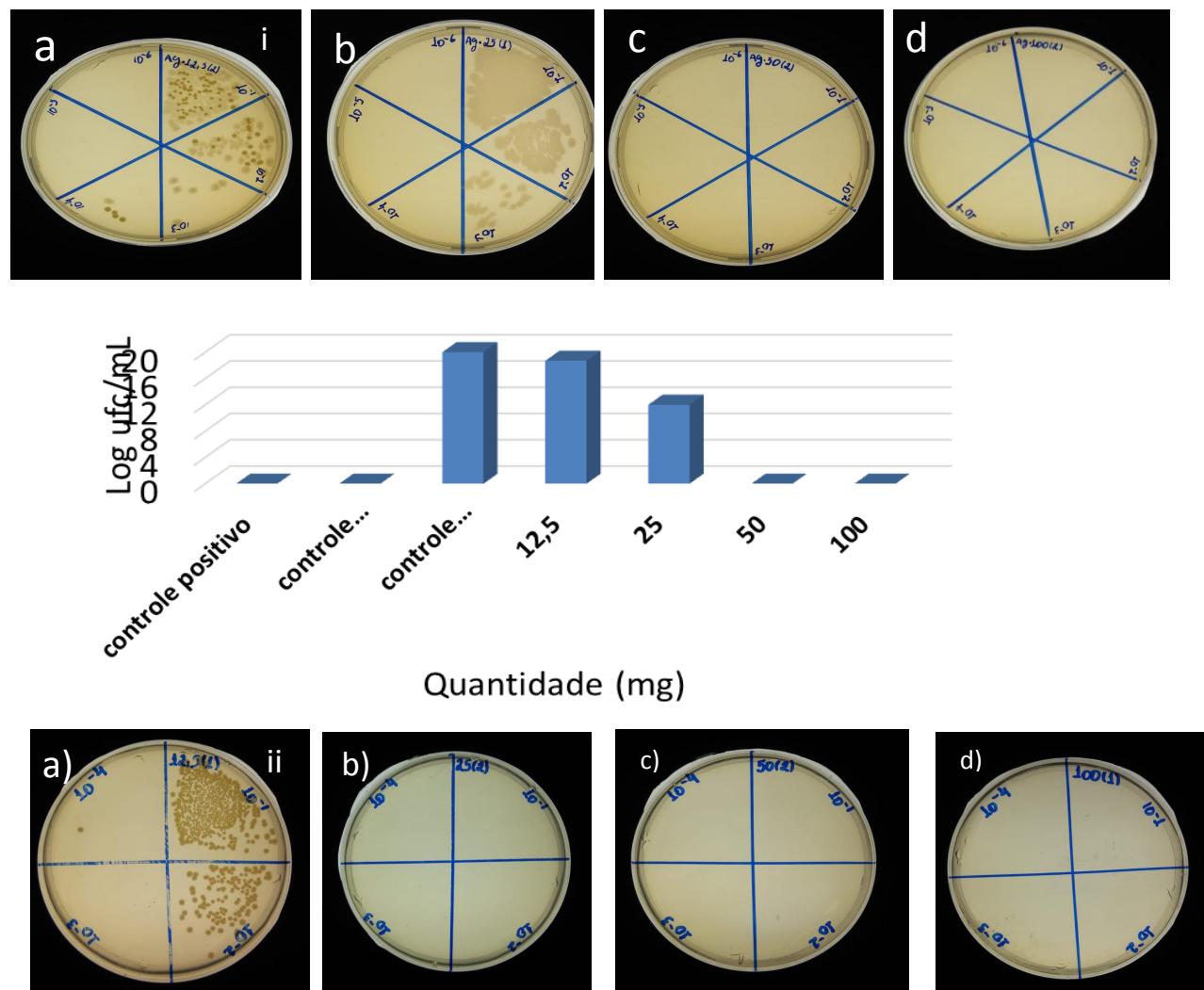


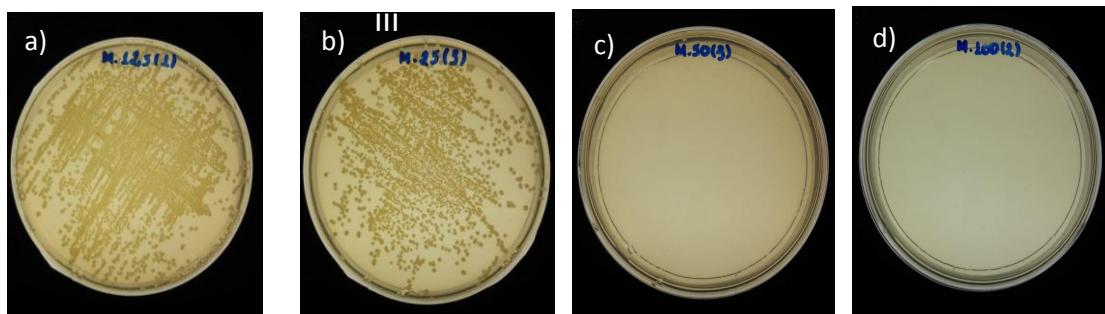
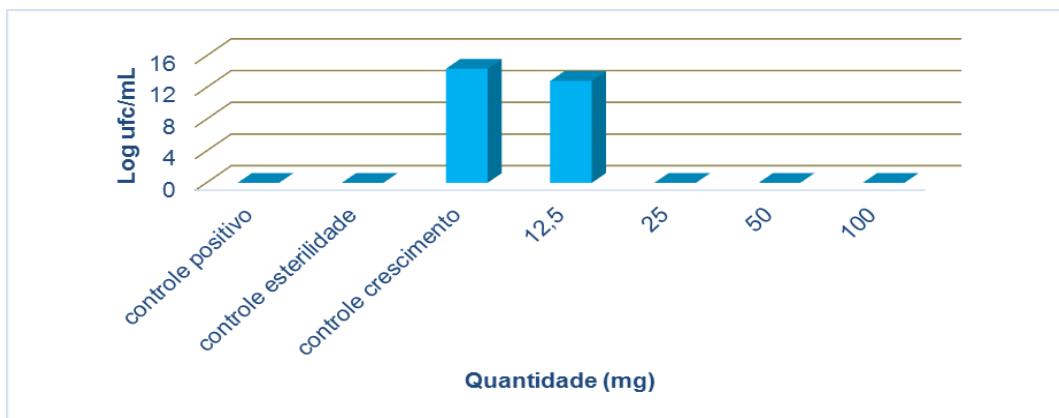
Observa-se nas imagens do ângulo de contato que o sólido de partida possui um caráter hidrofílico que não é encontrado nos demais sólidos. Após a reação subsequente com o etileno sulfeto foi obtido sólidos hidrofóbicos com ângulos de contato de 105° e 108° para BENT1-AP-S (III) e BENT1-MPTMS-S (V), respectivamente.

3.3.7 Atividade antibacteriana

A atividade antibacteriana foi investigada para os sólidos organofuncionalizados após saturação com o cobre (BENT1-AP-Cu, BENT1-MPTMS-Cu) frente uma linhagem de bactéria gram positiva, conhecida por *Staphylococcus aureus* (Figura 3.24).

Figura 3.24- Gráfico do crescimento para *Staphylococcus aureus* para o sólido precursor argentina (i) (a) BENT1-Cu-12,5, (b) BENT1-Cu-25, (c) BENT1-Cu-50, (d) BENT1-Cu-100, (ii) (a) BENT1-AP-Cu-12,5, (b) BENT1-AP-Cu-25, (c) BENT1-AP-Cu-50, (d) BENT1-AP-Cu-100 e (iii) (a) BENT1- MPTMS-Cu-12,5, (b) BENT1- MPTMS-Cu-25, (c) BENT1- MPTMS-Cu-50, (d) BENT1- MPTMS-Cu-100.





Os ensaios realizados com este microrganismo objetivaram a determinação da concentração inibitória mínima (CIM), pois, é este o método mais utilizado para avaliar a atividade antibacteriana de argilominérias (HOLE et al, 2013) (SAMLÍKOVÁ et al, 2017). Todos os testes foram realizados em triplicata e com os respectivos controles de crescimento (CC), esterilidade (CE) e positivo (CP). No anexo 1 estão apresentados as imagens das placas de controle e os sólidos modificados.

Mediante os testes realizados, foi observado que apenas os sólidos modificados com cobre apresentaram ação contra esse microrganismo utilizado. Os sólidos apresentaram atividade antibacteriana, com uma CIM, para os sólidos BENT-Cu, BENT1-AP-Cu e BENT1-MPTMS-Cu, de 50, 25 e 50 mg/mL, respectivamente. A diferença entre as quantidades necessárias para a inibição é atribuída a uma diferença na quantidade de cobre (II) incorporado nos materiais conforme os resultados da Tabela 3.11; pois como o sólido funcionalizado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano apresenta uma base de Lewis mais forte e, consequentemente, pode adsorver mais cátions em comparação ao material funcionalizado com o 3-mercaptopropil-trimetoxisilano.

Tabela 3.11 - Quantidades de Cu^{2+} adsorvidas no sólido precursor e nas matrizes modificadas.

Amostra	q (mmol/g)
BENT1-Cu	0,818
BENT-AP-Cu	0,546
BENT1-MPTMS-Cu	0,575

A modificação com o mercaptopropiltrimetoxisilano não trouxe mudanças significativas na incorporação dos íons de cobre uma vez que a CIM foi a mesma do sólido precursor, já a funcionalização com o 3-aminopropiltrimetoxisilano favorece essa interação cobre (II)-bactéria e diminui a CIM para 25 mg/mL.

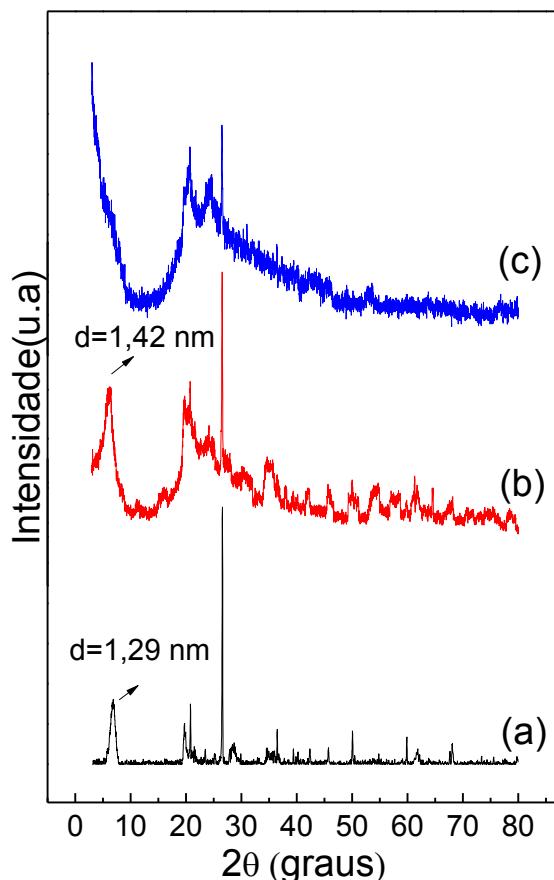
Muitos são os mecanismos propostos para a interação da bactéria e o íon metálico, estes têm como fundamento a interação eletrostática entre o metal e a membrana bacteriana, o que pode causar desnaturação proteica e danos ao DNA e ao RNA, inviabilizando assim a replicação da bactéria (BAGCHI et al., 2013).

3.4 Caracterização das bentonitas BENT2, BENT2-S e BENT2-S-S

3.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas dos sólidos modificados com o etileno sulfeto estão representados na Figura 3.25 e foram obtidos a fim de avaliar se os sólidos obtidos tiveram mudança na sua cristalinidade. O sólido BENT2-S apresentou um aumento na distância interlamelar de 1,29 em relação ao sólido BENT2 para 1,42 nm, já para o sólido BENT2-S-S o pico principal foi totalmente deslocado indicando exfoliação do material. A diferença no grau de imobilização observado para a primeira etapa de reação em comparação com a obtida anterior se refere ao fato da amostra BENT2 ter sido de outro lote e não ser exatamente a mesma utilizada nas reações anteriores, embora não tem ocorrido diferença nos dados de DRX.

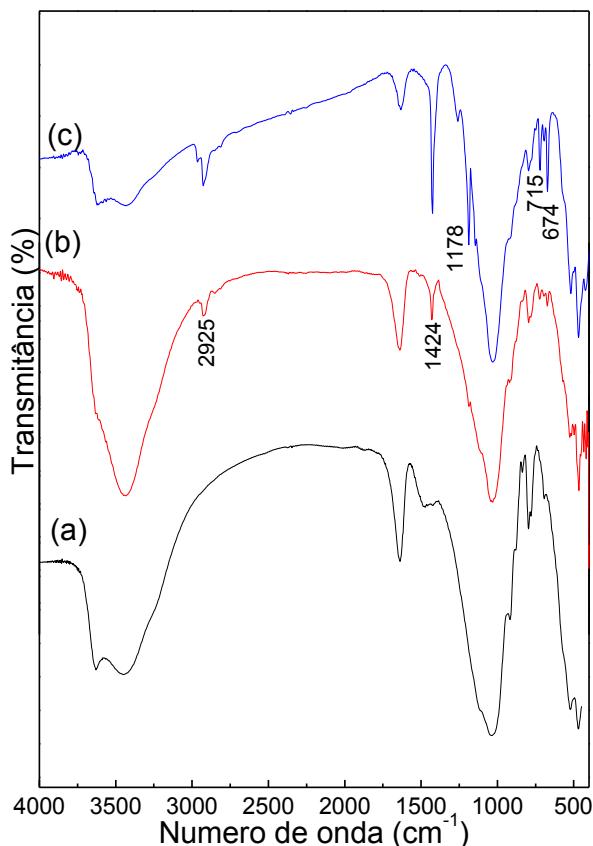
Figura 3.25- Difratogramas de raios X das amostras (a) bentonita argentina (BENT2) e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.



3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho como já foi mencionado é uma caracterização importante porque fornece informações qualitativas de grupos funcionais e tipos de ligações presentes na estrutura do material. Os espectros na região do infravermelho da bentonita e dos sólidos modificados estão representados na Figura 3.26.

Figura 3.26 - Espectro de IV para (a) BENT2 e seus sólidos modificados (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.



O espectro de IV apresenta uma banda em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional da ligação C-H do grupo CH_2 (LIN-VIEN et al., 1991). Em $795\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento das bandas da ligação de C—S (LIN-VIEN et al., 1991). A banda esperada para o estiramento S-H em torno de 2550 cm^{-1} é bastante fraca e por esse motivo não foi observada (SILVA FILHO et al., 2013).

3.4.3 Análise elementar (CHN)

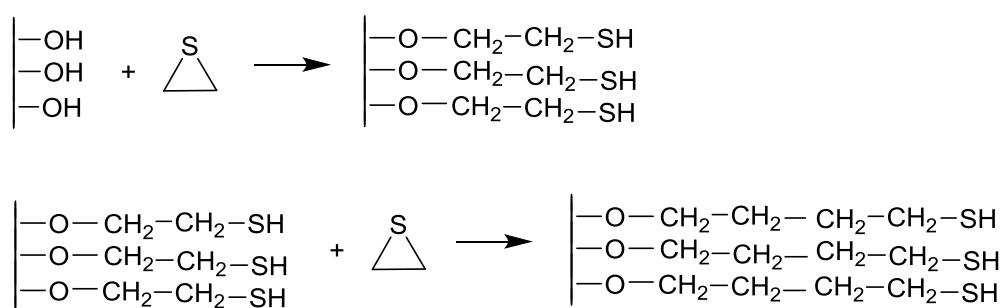
O sólido BENT2 modificados com a molécula do etileno sulfeto foram caracterizados por análise elementar, visando à determinação quantitativa do índice de imobilização nos suportes. Na Tabela 3.12 estão os dados referentes aos percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados nos suportes.

Tabela 3.12- Análise elementar de percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) determinadas nos sólidos BENT2-S e BENT2-S-S.

Sólidos	C %	C mmol g ⁻¹	N %	N mmol g ⁻¹	H %
BENT2-S	16,86	13,76	0,21	0,15	3,23
BENT2-S-S	20,20	16,83	0,19	0,14	3,73

Os sólidos modificados com a reação subsequente com etileno sulfeto apresentaram um percentual elevado no teor de carbono cerca de 16,86% para o sólido BENT2-S e 20,20% para o sólido BENT2-S-S comprovando a imobilização dessa molécula nos suportes. Conforme já foi mencionado anteriormente o etileno sulfeto interage covalentemente com a argila com entrada de grupos na região interlamelar. A abertura do anel do etileno sulfeto deve ocorrer considerando a alta reatividade desse composto e a reação com outros substratos hidroxilados como celulose e magadeita (SILVA FILHO et al., 2013) (OLIVEIRA et al, 2014). A proposta de reação da interação com o etileno sulfeto e a matriz inorgânica está apresentada na Figura 3.27.

Figura 3.27 - Esquema proposto para a reação dos sólidos modificados com etileno sulfeto.



3.4.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das bentonitas BENT2, BENT2-S e BENT2-S-S estão graficamente representadas na Figura 3.28 e os percentuais de perda de massa de cada uma delas na Tabela 3.13. Observa-se na Figura 3.28 que os sólidos modificados

com etileno sulfeto possuem perda de massa superior ao sólido precursor (BENT2), indicando a incorporação do etileno sulfeto no material comprovando a efetividade da reação.

Figura 3.28- Curvas termogravimétricas e DTG i) e ii) (a) BENT2 (b) BENT2-S e (c) BENT2-S-S.

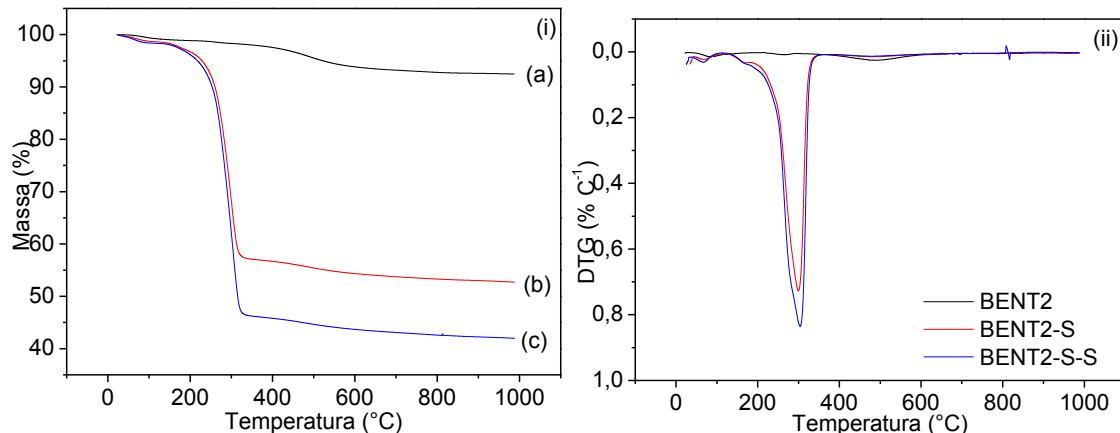


Tabela 3.13- Percentuais das perdas de massa através das curvas termogravimétricas dos sólidos precursores e modificados com etileno sulfeto nos intervalos de temperatura.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda total
				de massa (%)
BENT2	I	1,12	21-193	7,07
	II	0,55	193-299	
	III	5,4	299-766	
BENT2-S	I	2,9	30-193	43,51
	II	40,61	193-428	
BENT2-S-S	I	2,76	25-177	54,37
	II	51,61	177-426	

No sólido precursor se detectou três perdas de massa sendo a primeira perda atribuída à eliminação de águas adsorvidas. A segunda etapa sendo designada à saída

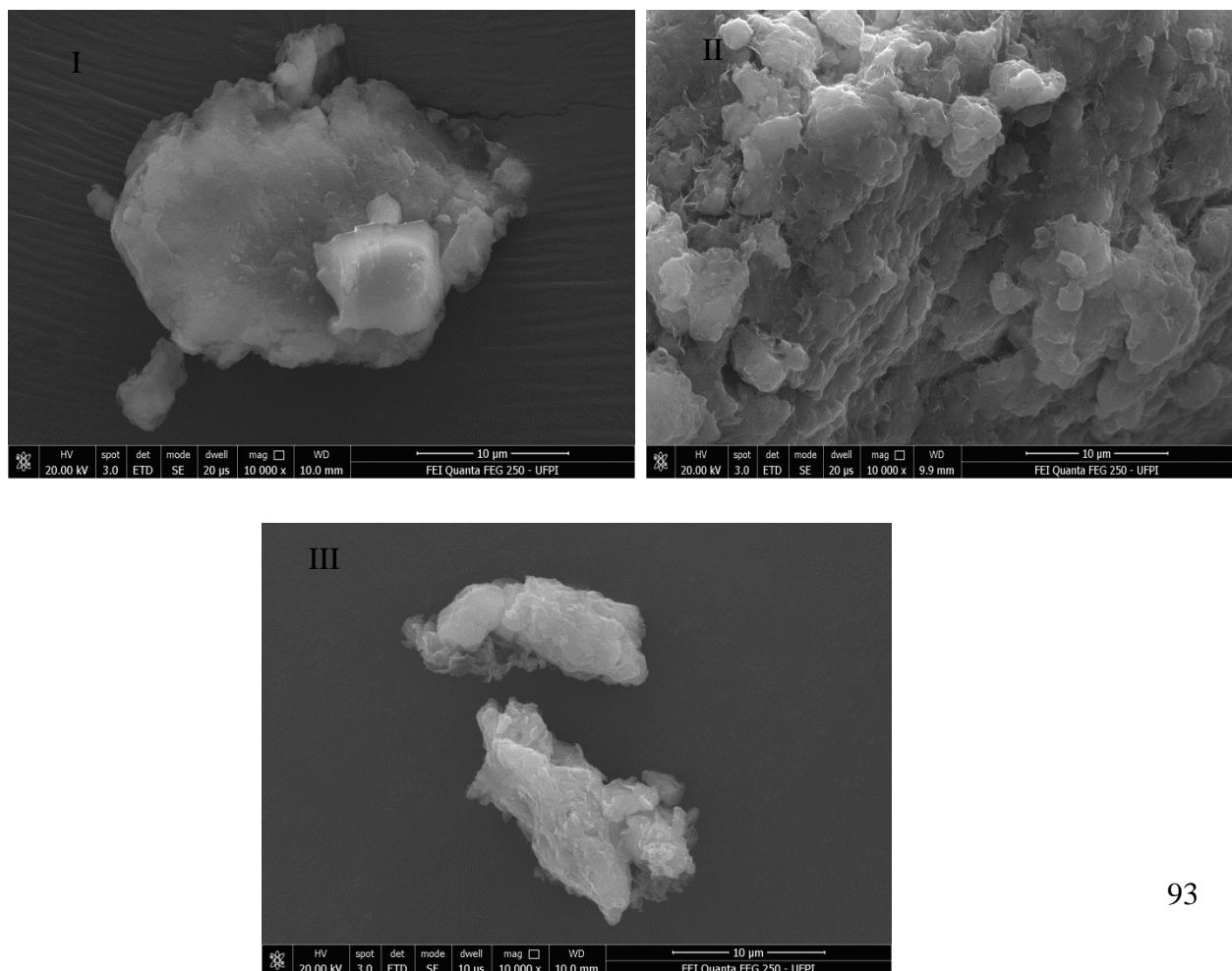
parcial das moléculas de águas de coordenação e a última perda de massa referente à condensação dos grupos silanóis da rede inorgânica.

Nos sólidos modificados foram observadas duas perdas de massas, a primeira perda referente à eliminação de água fisicamente adsorvida na superfície do material e a segunda etapa sendo designada à saída parcial das moléculas orgânicas. O aumento da perda de massa comprova a efetividade da reação de modificação corroborando com os dados de infravermelho e DRX.

3.4.5 Microscopia eletrônica varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido puro e os sólidos modificados estão representados na Figura 3.29. Em que se observa que os sólidos modificados com etileno sulfeto mostraram a manutenção da morfologia com presença de partículas não uniformes.

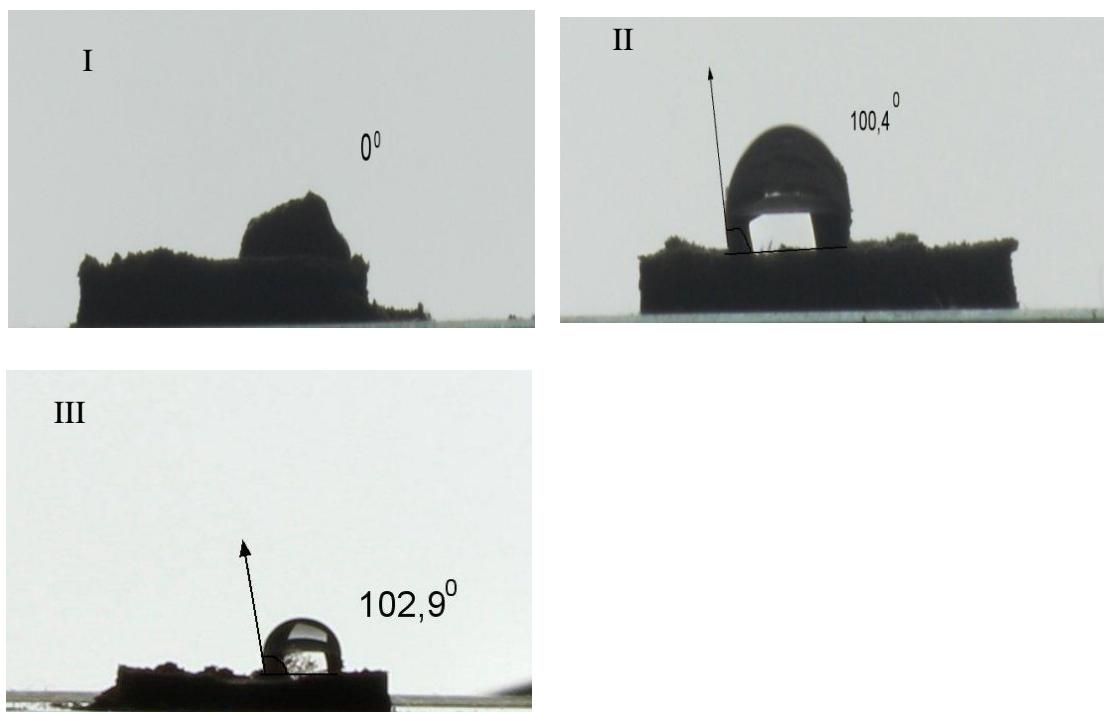
Figura 3.29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os sólidos (I) BENT2, (II) BENT2-S e (III) BENT2-S-S.



3.4.6 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato como já foi mencionado são utilizadas para medir o quanto o material é hidrofóbico. Desta forma, na Figura 3.30 estão representadas as imagens de ângulo de contato para os sólidos modificados.

Figura 3.30 - Imagens de ângulo de contato para os sólidos I) BENT2, (II) BENT2-S e (III) BENT2-S-S.



O sólido de partida possui um caráter hidrofílico uma vez que seu ângulo de contato é 0° , todos os demais sólidos são hidrofóbicos principalmente os que são modificados com etileno sulfeto que possuem ângulos de contato de $100,4^\circ$ e $102,9^\circ$ para BENT2-S e BENT2-S-S respectivamente.

Capítulo 4

Conclusões

4. Conclusões

Neste trabalho BENT1 e BENT2 foram inicialmente organofuncionalizadas com etileno sulfeto, etilenodiamina, 3-aminotrimetoxissilano e 3-mercaptoptrimetoxissilano. Algumas das novas formas das bentonitas foram modificadas com etileno sulfeto e, posteriormente, com etilenodiamina ou apenas com etileno sulfeto seguindo de reação com etileno sulfeto. Todas as reações propostas foram efetivas levando a formação de híbridos de intercalação, e possivelmente sólidos esfoliados após reação subsequente com o próprio etileno sulfeto, ou seja, etileno sulfeto seguido de etileno sulfeto. As reações foram efetivas e pouco influenciadas pelo tipo de bentonita utilizada nas sínteses.

Os materiais obtidos foram todos hidrofóbicos conforme medidas de ângulo de contato, o que pode potencializar aplicações que envolva esse tipo de material.

Os sólidos resultantes da organofuncionalização direta da bentonita com etileno sulfeto seguida da reação com etilenodiamina, BENT1-S-en e BENT2-S-en, adsorveram os corantes têxteis aniónicos azul e amarelo de remazol. Os índices de adsorção dos corantes nesses dois materiais foram de 42,5 e 64,8 mg.g⁻¹ com o tempo de adsorção de 300 min para o azul de remazol e de 40,3 e 43,1 mg.g⁻¹ com tempo de adsorção 450 min para o amarelo de remazol, para os sólidos BENT1-S-en e BENT2-S-en, respectivamente.

Os sólidos silanizados com 3-aminopropiltrimetoxissilano e com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano após reação com etileno sulfeto apresentaram também alto índice de ancoramento de molécula orgânica, potencializando sua aplicação em ensaios adsortivos de compostos orgânicos.

Os sólidos silanizados contendo o íon cobre(II) apresentam um potencial na atividade antibacteriana frente à bactéria gram positiva com valores de CIM de 25 mg mL⁻¹ e 50 mg⁻¹ para BENT1-AP-Cu e BENT1- MPTMS-Cu, respectivamente.

O conjunto de reações propostas demonstram que o etileno sulfeto tem alto potencial para interagir com argilominerais, como a montmorillonita. Os derivados obtidos apresentaram propriedades finais interessantes que podem ser exploradas em diversas aplicações adsortivas e como materiais antimicrobianos.

5. Referências bibliográficas

- ABEYWARDENA, S.B.Y., PERERA, S., 2017. Short communication a facile method to modify bentonite nanoclay with silane. *Int. Nano Lett.* 7, 237–241. <https://doi.org/10.1007/s40089-017-0214-2>
- AGUIAR, J.E., CECILIA, J.A., TAVARES, P.A.S., AZEVEDO, D.C.S., CASTELLÓN, E.R., LUCENA, S.M.P., SILVA, I.J., 2017. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. *Appl. Clay Sci.* 135, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.001>
- ADDY M., LOSEY B., MOHSENI R., ZLOTNIKOV E., VASILIEV A., 2012. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand, *Appl. Clay Sci.* 59–60, 115–120.
- AMICO, D.A.D., OLLIER, R.P., ALVAREZ, V.A., SCHROEDER, W.F., CYRAS, V.P., 2014. Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation , silylation and ionic exchange. *Appl. Clay Sci.* 99, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.002>
- ANJOS V. E., ROHWEDDER J. R., CADORE S., ABATE G., GRASSI M. T., 2014. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn, *Appl. Clay Sci.* 99, 289–296.
- ANIRUDHAN, T.S., DIVYA, P.L., NIMA, J., 2013. Silylated montmorillonite based molecularly imprinted polymer for the selective binding and controlled release of thiamine hydrochloride. *React. Funct. Polym.* 73, 1144–1155. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.05.004>
- ASGARI, M., ABOUELMAGD, A., SUNDARARAJ, U., 2017. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE / clay nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 146, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.035>
- ASGARI, M., SUNDARARAJ, U., 2018a. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. *Appl. Clay Sci.* 153, 228–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.020>
- ASGARI, M., SUNDARARAJ, U., 2018b. Pre-exfoliated nanoclay through two consecutive reaction systems: Silane functionalization followed by grafting of amino acid monomers. *Appl. Clay Sci.* 151, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.021>
- BAGCHI, B., KAR, S., KR, S., BHANDARY, S., ROY, D., KR, T., DAS, S., NANDY, P., 2013. In situ synthesis and antibacterial activity of copper nanoparticle loaded natural montmorillonite clay based on contact inhibition and ion release. *Coll. Surf. B Biointerf.* 108, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.03.019>

BAYRAM H., ONAL M., YILMAZ H., SARIKAYA Y., 2010. Thermal analysis of a white calcium bentonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101, 873–879. doi:10.1007/s10973-009-0626-y.

BEE, S.L., ABDULLAH, M.A.A., BEE, S.T., SIN, L.T., RAHMAT, A.R., 2018. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. *Prog. Polym. Sci.* 85, 57–82. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003>

BETEGA, L., PAIVA, D., RITA, A., VALENZUELA, F.R., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 42, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006>

BERTUOLI P. T., PIAZZA D., SCIENZA L. C., ZATTERA A. J., 2014. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.* 87, 46–51.

BEALL, G.W., GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* Vol. 27, 2004.

BRITO, D.F., FONSECA, M.G., JABER, M., 2018. Bentonitas organofílicas obtidas por aquecimento por microondas como adsorventes para corantes aniónicos.

BUI, V.K.H., PARK, D., LEE, Y.C., 2018. Aminoclays for biological and environmental applications: An updated review. *Chem. Eng. J.* 336, 757–772. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.052>

BUJDÁKOVÁ, H., BUJDÁKOVÁ, V., MÁJEKOVÁ-KO, H., GAÁLOVÁ, B., BIZOVSKÁ, V., BOHÁ, P., BUJDÁK, J., 2018. Antimicrobial activity of organoclays based on quaternary alkylammonium and alkylphosphonium surfactants and montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 158, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.010>

BHUYAN D., SAIKIA L., DUTTA D. K., 2014. Modified Montmorillonite clay catalyzed regioselective ring opening of epoxide with amines and alcohols under solvent free conditions, *Appl. Cat. A: General* 487, 195–20.

CAVALCANTI, G.R.S., FONSECA, M.G., EDSON, C., FILHO, S., JABER, M., 2019. Thiabendazole / bentonites hybrids as controlled release systems. *Coll. Surf. B Biointerf.* 176, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.030>

COTTET, L., ALMEIDA, C.A.P., NAIDEK, N., VIANTE, M.F., LOPES, M.C., DEBACHER, N.A. 2014. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Appl. Clay Sci.* 95, 25–31.

DANIEL, L.M., FROST, R.L., ZHU, H.Y., 2008. Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.* 321, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.032>

- DENG, Y., GAO, Z., LIU, B., HU, X., WEI, Z., SUN, C., 2013. Selective removal of lead from aqueous solutions by ethylenediamine-modified attapulgite. *Chem. Eng. J.* 223, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.020>
- ENNAJIH H., GUEDDAR H., KADIB A. E., BOUHFID R., BOUSMINA M., ESSASSI E. M., 2012. Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 65–66, 139–142.
- FERNANDES, F. M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. 2014. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.*, 100, 2–2.
- FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chemistry*, v. 57, p. 385, 1906.
- GATES, S. D., BLANTON, T. N. & FAWCETT, T. G. 2014. Powder Diffr. 29, 102–107.
- GÖK, Ö., ÖZCAN, A.S., ÖZCAN, A., 2010. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Appl. Surf. Sci.* 256, 5439–5443. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.134>
- GOLD, V., 2014. International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology. Iupac 1670. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.I03352>
- HE, H., TAO, Q., ZHU, J., YUAN, P., SHEN, W., YANG, S., 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay Sci.* 71, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.028>
- HE, W., YAO, Y., HE, M., KAI, Z., LONG, L., ZHANG, M., QIN, S., YU, J., 2013. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypipropyl trimethoxysilane on Montmorillonite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, 112–116.
- HERRERA, N.N., LETOFFE, J., PUTAUX, J., DAVID, L., BOURGEAT-LAMI, E., LYON, C.B., LYON, C.B., CEDEX, V., 2004. Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets . A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer / Clay Nanocomposites. *Langmuir*. 1564–1571. <https://doi.org/10.1021/la0349267>
- HOLE, S., SAMILÍKOVÁ, M., PAZDZIORA, E., VALÁ, M., 2013.. Antibacterial activity of organomontmorillonites and organovermiculites prepared using chlorhexidine diacetate. *Appl. Clay Sci.* 84, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.013>
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HUANG, P., KAZLAUCIUNAS, A., MENZEL, R., LIN, L., 2017. Determining the Mechanism and Efficiency of Industrial Dye Adsorption through Facile Structural Control of Organo-montmorillonite Adsorbents. *ACS Appl. Mater. Inter.* 9,

26383–26391. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08406>

ISTRATE, O.M., CHEN, B., 2018. Structure and properties of clay/recycled plastic composites. *Appl. Clay Sci.* 156, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.039>

KAUSAR, A., IQBAL, M., JAVED, A., AFTAB, K., NAZLI, Z. I. H., BHATTI, H.N., NOUREN, S., 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liq.* 256, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>

KEROLLY, M., MONTEIRO, S., RAFAEL, V., OLIVEIRA, L. DE, KLEBSON, F., LINS, E., NETO, D.B., HENRIQUE, R., LEITE, D.L., MARIA, E., AROUCHA, M., NATHALLYE, K., SILVA, D.O., 2018. Influence of the ionic and nonionic surfactants mixture in the structure and properties of the modified bentonite clay. *J. Mol. Liq.* 272, 990–998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.113>

KOSTENKO, L.S., TOMASHCHUK, I.I., KOVALCHUK, T. V, ZAPOROZHETS, O.A., 2019. Bentonites with grafted aminogroups : Synthesis , protolytic properties and assessing Cu (II), Cd (II) and Pb (II) adsorption capacity. *Appl. Clay Sci.* 172, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.009>

LARRAZA, I., PEINADO, C., ABRUSCI, C., CATALINA, F., CORRALES, T., 2011. Hyperbranched polymers as clay surface modifiers for UV-cured nanocomposites with antimicrobial activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 224, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.09.005>

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v.40 p. 1361, 1918.

LEE, S.M., TIWARI, D., 2012. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Appl. Clay Sci.* 59–60, 84–102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.006>

LI, W., MA, Q., BAI, Y., XU, D., WU, M., MA, H., 2018. Facile fabrication of gelatin/bentonite composite beads for tunable removal of anionic and cationic dyes. *Chem. Eng. Res. Des.* 134, 336–346. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.016>

LI, P. H. Y.; BRUCE, R. L.; HOBDAY, M. D. A pseudo first order rate model for the adsorption of an organic adsorbate in aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 74, n. 1, p. 55–59, 1999.

LIN-VIEN, D. The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules. Boston: Academic Press, 1991. ISBN 0124511600 (alk. Paper). Disponível em: < <http://search.library.wisc.edu/catalog/ocm23180017> >.

LIU, P., WANG, H., PAN, C., 2018. Surface organo-functionalization of palygorskite nanorods with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane. *Appl. Clay Sci.* 159, 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.010>

- MASSINGA JR.P. H., FOCKE W. W., VAAL P. L., ATANASOVA M., 2010. Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite, *Appl. Clay Sci.* 49:142–148.
- MO, W., HE, Q., SU, X., MA, S., FENG, J., HE, Z., 2018. Preparation and characterization of a granular bentonite composite adsorbent and its application for Pb²⁺-adsorption. *Appl. Clay Sci.* 159, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.001>
- NCCLS. 2003. National Committee for Clinical Laboratory Standards. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically, Approved Standards-M7-A6, 6^a ed., v. 23, n. 2.
- OLIVEIRA, M.M., FERNANDES, M., FONSECA, M.G., SILVA, E.C., SOUZA, A.G., GASLAIN, F., JABER, M. 2014. Direct grafting of ethylene sulfide onto silicic acid magadiite. *Microp. Mesopo. Mat.* 196,292–299.
- PAIVA. L.B., MORALES. A.R., DÍAZ. F.R.V, 2008. Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* 42, 8-24.
- PEREIRA, F.A.R., SOUSA, K.S., CAVALCANTI, G.R.S., FRANÇA, D.B., QUEIROGA, L.N.F., SANTOS, I.M.G., FONSECA, M.G., JABER, M., 2017. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 3309–3318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>
- PETIT, S., MADEJOVA, J., 2013. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2nd ed, Developments in Clay Science. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3>
- PISCITELLI, F., POSOCCHI, P., TOTH, R., FERMEGLIA, M., PRICL, S., MENSITIERI, G., LAVORGNA, M., 2010. Science Sodium montmorillonite silylation : Unexpected effect of the aminosilane chain length. *J. Colloid Interface Sci.* 351, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.059>
- QUEIROGA, L.N.F., PEREIRA, M.B.B., SILVA, L.S., FILHO, E.C.S., SANTOS, I.M.G., FONSECA, M.G., GEORGELIN, T., JABER, M., 2019. Microwave bentonite silylation for dye removal : In fl uence of the solvent. *Appl. Clay Sci.* 168, 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.027>
- RAHA S., QUAZI N., IVANOV I., BHATTACHARYA S., 2012. Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye, *Dyes and Pigm.* 93,1512-1518.
- RATHNAYAKE I. S., XI Y., FROST R. L., AYOKO G. A., 2015. Structural and thermal properties of inorganic–organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications, *J. Colloid Interface Sci.* 459, 17–28.
- REN, H., TIAN, S., ZHU, M., ZHAO, Y., LI, K., MA, Q., DING, S., 2018. Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with di ff erent chain

lengths and its adsorption behavior for methyl orange. *Appl. Clay Sci.* 151, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.024>

ROMANZINI, D., FRACHE, A., ZATTERA, A.J., AMICO, S.C., 2015a. Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester / montmorillonite nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* 87, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.019>

ROMANZINI, D., PIROLI, V., FRACHE, A., ZATTERA, A.J., AMICO, S.C., 2015b. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay / unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 114, 550–557. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.003>

SALEM, I.A., EL-GHAMRY, H.A., EL-GHOBASHY, M.A., 2015. Application of montmorillonite-Cu(II)ethylenediamine catalyst for the decolorization of Chromotrope 2R with in aqueous solution. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 139, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.053>

SAMLÍKOVÁ, M., HOLE, S., HUNDÁKOVÁ, M., PAZDZIORA, E., VALÁ, M., 2017. *I. J. of Mine. Proce.* Preparation of antibacterial chlorhexidine / vermiculite and release study 159, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.002>

SHANMUGHARAJ, A.M., YOP, K., HUN, S., 2006. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 854–859. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.049>

SHEN, W., HE, H.P., ZHU, J., YUAN, P., FROST, R.L., 2007. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *J. Colloid Interface Sci.* 313, 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.029>

SILVA FILHO, E.C., LIMA, L.C.B., SILVA, F.C., SOUSA, K.S., FONSECA, M.G., SANTANA, S.A.A., 2013. Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of the divalent cations. *Carbohydr. Polym.* 92, 1203–1210. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.031>

SU, L., TAO, Q., HE, H., ZHU, J., YUAN, P., ZHU, R., 2013. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid Interface Sci.* 391, 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.077>

SUTEU, D., ZAHARIA, C., MURESAN, A., MURESAN, R., POPESCU, A., 2009. Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment. *Environ. Eng. Manag. J.* 8, 1097–1102. <https://doi.org/10.30638/eemj.2009.160>

TALEB, K., PILLIN, I., GROHENS, Y., SAIDI-BESBES, S., 2018. Gemini surfactant modified clays: Effect of surfactant loading and spacer length. *Appl. Clay Sci.* 161, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.015>

TAMAYO, L., AZÓCAR, M., KOGAN, M., RIVEROS, A., PÁEZ, M., 2016. Copper-

polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Mater. Sci. Eng. C* 69, 1391–1409. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.041>

THUE, P.S., SOPHIA, A.C., LIMA, E.C., WAMBA, A.G.N., DE ALENCAR, W.S., DOS REIS, G.S., RODEMBUSCH, F.S., DIAS, S.L.P., 2018. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 171, 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.278>

TRIGUEIRO, P., RODRIGUES, F., RIGAUD, B., BALME, S., JANOT, J.M., DOS SANTOS, I.M.G., FONSECA, M.G., OSAJIMA, J., WALTER, P., JABER, M., 2018. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? *Dye. Pigment.* 159, 384–394. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.046>

VARGAS, M.A., MONTIEL, R., VÁZQUEZ, H., 2016. Effect of ammonium and aminosilane montmorillonites organo-clays on the curing kinetics of unsaturated polyester (UP) resin nanocomposites. *Thermochim. Acta* 630, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.008>

WAMBA, A.G.N., KOFA, G.P., KOUNGOU, S.N., THUE, P.S., LIMA, E.C., DOS REIS, G.S., KAYEM, J.G., 2018. Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 3192–3203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.062>

WU L., LIAO L., LV G., 2015. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 454, 1–7.

YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S., ANG, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

ZARATE-REYES, L., LOPEZ-PACHECO, C., NIETO-CAMACHO, A., PALACIOS, E., GÓMEZ-VIDALES, V., KAUFHOLD, S., UFER, K., GARCÍA, E., CERVINI-SILVA, J., 2018. Antibacterial clay against gram-negative antibiotic resistant bacteria. *J. Hazard. Mater.* 342, 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.078>

ZARATE-REYES, L., LOPEZ-PACHECO, C., NIETO-CAMACHO, A., TERESA, M., APÁN, R., PALACIOS, E., KAUFHOLD, S., UFER, K., GARCIA-ZEPEDA, E., CERVINI-SILVA, J., 2017. Naturally occurring layered-mineral magnesium as a bactericidal against *Escherichia coli*. *Appl. Clay Sci.* 149, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.035>

Anexo 1

Figura 1 - Placas de controle de crescimento frente a *Staphylococcus aureus* (a) controle positivo, (b) controle esterilidade, (c) controle de crescimento para o sólido precursor argentina (d) Arg-Cu-12,5, (e) Arg-Cu-25, (f) Arg-Cu-50, (g) Arg-Cu-100 e para os sólidos modificados (h) BENT1-AP-Cu-12,5, (i) BENT1-AP-Cu-25, (j) BENT1-AP-Cu-50, (k) BENT1-AP-Cu-100, (l) BENT1- MPTMS-Cu-12,5, (m) BENT1- MPTMS-Cu-25, (n) BENT1- MPTMS-Cu-50 e (o) BENT1- MPTMS-Cu-100.

