

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL,
FOTOLUMINESCENTE E PROPRIEDADES
ANTIBACTERIANAS DA ARGILA PLYGORSKITA
PURIFICADA E SUPERFÍCIE IMPREGNADA COM
MICROCRISTAIS DE α -Ag₂WO₄**

SANOELLE FERNANDA LÔBO QUINZEIRO

ORIENTADOR: PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE

Teresina – PI
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL,
FOTOLUMINESCENTE E PROPRIEDADES
ANTIBACTERIANAS DA ARGILA PLYGORSKITA
PURIFICADA E SUPERFÍCIE IMPREGNADA COM
MICROCRISTAIS DE α -Ag₂WO₄**

SANOELLE FERNANDA LÔBO QUINZEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Teresina – PI

2023

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL, FOTOLUMINESCENTE E
PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS DA ARGILA PALYGORSKITA
PURIFICADA E SUPERFÍCIE IMPREGNADA COM MICROCRISTAIS
DE α -Ag₂WO₄**

SANOELLE FERNANDA LÔBO QUINZEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 18 de dezembro de 2023.

Membros da Banca:

Laécio Santos Cavalcante

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

(Presidente da Banca – UESPI)

Roosevelt Delano de Sousa Bezerra

Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra

(Membro Titular – IFPI)

Janildo Lopes Magalhães

Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães

(Membro Titular – UFPI)

Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa

(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2023

Dedico...

*A meus pais Kátia Silene e José Manuel, foi a dedicação e confiança deles
que tornou esse sonho possível.*

*E a todos aqueles que, apesar das dificuldades, lutam pelo progresso da
ciência neste país.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao meu Deus, pelo Seu amor misericordioso que me guiou em cada etapa desta jornada, me permitindo superar cada obstáculo.
- ❖ Aos meus amados pais, Kátia Silene e José Manuel, pela dedicação incansável à nossa família, por ensinarem desde minha infância o poder transformador da educação e por compreenderem minha ausência como filha, enquanto realizo nossos sonhos.
- ❖ Ao meu irmão, Samuel Quinzeiro, por ser meu companheiro constante, mesmo nos momentos distantes durante meus estudos. És alguém que amo, admiro e me orgulho muito.
- ❖ Ao amor da minha vida, Marcelo Lopes, pelo companheirismo, cuidado e compreensão que foram fundamentais nessa jornada, por nunca medir esforços pelo meu bem-estar e pela ajuda imensurável em toda minha vida acadêmica, não há palavras que expresse minha gratidão.
- ❖ Ao meu filho felino, Simon, a minha fonte de amor mais puro e motivo da minha alegria ao retornar para o lar.
- ❖ Ao meu querido orientador, Laécio Cavalcante, um pesquisador incomparável, que acima de tudo é humano em suas atitudes. Agradeço pela paciência, ajuda, conversas, risos, ensinamentos e confiança depositada em mim como pesquisadora.
- ❖ Aos queridos colegas/amigos que cultivei durante a estadia no CETEM e mestrado, Antonio, Alana, Lívia, Renato, Valdenia, Bianca e Ester, pelo convívio harmonioso, respeitoso, pelas conversas e risadas que tornaram essa jornada mais agradável.

- ❖ Aos amigos de longa data, Andressa, Débora, Islane e Jhonny, pelo apoio constante.
- ❖ Aos demais familiares e amigos, em especial aqueles que me acolhem, ajudam e torcem pelo meu sucesso, meu tio/padrinho Mundico, meus tios Katiane e Cláudio, minha sogra Ednalva e meus avôs (*In memoriam*) Cláudio Lôbo e Anízio Quinzeiro, que me protegem e guiam lá de cima.
- ❖ Ao PPGQ-UESPI, agradeço pela oportunidade de realizar este mestrado.
- ❖ Aos laboratórios CETEM e GERATEC/UESPI, pela infraestrutura e condições de trabalho essenciais para realização desta pesquisa.
- ❖ À FAPEPI, pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa.
- ❖ Ao IFMA - Campus Caxias e servidores, especialmente aos professores Joaldo e Joyce, e ao técnico do laboratório de microbiologia Márcio, pela disponibilidade do espaço e ajuda na realização de parte desta pesquisa.
- ❖ À UFPI e UFSCar, pelas caracterizações de DRX, FL e MEV-FEG.
- ❖ A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste mestrado, meu sincero obrigada!

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”
(Josué 1:9)

RESUMO

QUINZEIRO, S.F.L. **Investigação estrutural, fotoluminescente e propriedades antibacterianas da argila Palygorskita purificada e superfície impregnada com microcristais de α -Ag₂WO₄**. 2023. 71 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

A presença de contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos, como os antibióticos, induz a proliferação de agentes patogênicos resistentes, dando origem à necessidade de desenvolver novos materiais com ação antimicrobiana. Portanto, neste trabalho, relatamos novos resultados para purificar a argila Palygorskita (Pal) com uma superfície impregnada com microcristais de alfa tungstato de prata (α -Ag₂WO₄) abreviado como AWO, e sua investigação estrutural, fotoluminescência (FL) e antibacteriana. A argila p-Pal foi obtida através da purificação da Pal natural. Ao mesmo tempo, foram sintetizados microcristais de AWO pelo método sonoquímico, seguido de impregnação da superfície da argila p-Pal. Os padrões de difração de raios X (DRX), o refinamento Rietveld e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) foram utilizados para identificar e quantificar as fases cristalinas. A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) foi utilizada para observar as características morfológicas. A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) em modo de reflectância difusa e as medições FL foram utilizadas para analisar as propriedades ópticas da argila p-Pal, microcristais AWO e argila p-Pal/x% AWO. Além disso, foi investigada a inativação de estirpes bacterianas gram-negativas (*Escherichia coli*) e gram-positivas (*Staphylococcus aureus*) em concentrações de p-Pal/x% AWO com x = 4 a 32%. Os padrões de DRX e os dados de refinamento Rietveld confirmaram que a argila p-Pal é composta por duas fases cristalinas (Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si₄O_{10.48})₂(OH)₂(H₂O)_{10.68} com uma estrutura ortorrômbica e α -SiO₂ com uma estrutura romboédrica; os microcristais AWO são monofásicos com uma estrutura ortorrômbica. Em contraste, os microcristais de p-Pal/x% AWO diminuem a intensidade dos picos de DRX da argila p-Pal à medida que a massa x% dos microcristais AWO aumenta. Os espectros IV-TF revelaram os principais modos vibracionais opticamente ativos das três estruturas. Os espectros UV-Vis mostram um aumento do E_{gap} do sistema misto em comparação com os materiais isolados, indicando uma interação sinérgica entre os níveis de energia de ambos os materiais. As imagens MEV-FEG mostram a presença de várias fibras alongadas e cristais hexagonais na argila p-Pal e microcristais de AWO em forma de bastão. Em contraste, os microcristais de argila p-Pal/AWO exibem a presença dos três tipos de estruturas. Os espectros de FL mostram uma emissão elevada para a argila p-Pal/4% AWO, indicando um melhor efeito sinérgico para a transferência de carga entre os clusters distorcidos da argila p-Pal e os cristais AWO. Ao mesmo tempo, os cristais AWO têm uma baixa intensidade de FL devido à menor taxa de recombinação dos pares elétron/buraco. Finalmente, os testes microbiológicos mostram que, à medida que a proporção de cristais de AWO na superfície da argila p-Pal aumenta, há uma melhoria da atividade antibacteriana.

Palavras-chave: α -Ag₂WO₄; argila p-Pal; Fotoluminescência; Antibacteriana.

ABSTRACT

The presence of organic contaminants in aquatic environments, such as antibiotics, induces the proliferation of resistant pathogens, giving rise to the need to develop new materials with antimicrobial action. Therefore, in this work, we report new results for purifying Palygorskite clay (Pal) with a surface impregnated with alpha-silver tungstate ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) microcrystals abbreviated as AWO, and its structural, photoluminescence (PL) and antibacterial investigation. The p-Pal clay was obtained by purifying natural Pal. At the same time, the sonochemical method synthesized AWO microcrystals, followed by impregnation of the p-Pal clay surface. X-ray diffraction (XRD) patterns, Rietveld refinement, and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to identify and quantify the crystalline phases. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was used to observe the morphological characteristics. Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) in diffuse reflectance mode and PL measurements were used to analyze the optical properties of p-Pal clay, AWO microcrystals, and p-Pal/x% AWO microcrystals. Moreover, we investigated the inactivation of gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacterial strains at concentrations of p-Pal/x% AWO from $x = 4$ to 32%. XRD patterns and Rietveld refinement data confirmed that the p-Pal clay is composed of two crystal phases $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ with an orthorhombic structure and $\alpha\text{-SiO}_2$ with a rhombohedral structure; the AWO microcrystals are single-phase with an orthorhombic structure. In contrast, the p-Pal clay/x% AWO decrease the intensity of the p-Pal clay XRD peaks as the x% mass of the AWO microcrystals increases. The FT-IR spectra revealed the three structures' main optically active vibrational modes. The UV-Vis spectra show an increase in the E_{gap} of the mixed system compared to the isolated materials, indicating a synergistic interaction between the energy levels of both materials. The FE-SEM images display the presence of several elongated fibers and hexagonal crystals in the p-Pal clay and rod-like AWO microcrystals. In contrast, p-Pal clay/AWO microcrystals exhibit the presence of all three types of structures. The PL spectra show a high emission for the p-Pal/4% AWO clay, indicating a better synergistic effect for charge transfer between the distorted clusters from p-Pal clay to AWO crystals. At the same time, AWO crystals have a low PL intensity due to the lower recombination rate of electron/hole pairs. Finally, the microbiological tests show that as the proportion of AWO crystals on the p-Pal clay surface increases, there is an improvement in antibacterial activity.

Keywords: $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; p-Pal clay; Photoluminescence; Antibacterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Imagem SEM de <i>Escherichia coli</i>	21
Figura 2.2. Imagem SEM de <i>Staphylococcus aureus</i>	22
Figura 2.3. Arranjo (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 2:1:1 das argilas.....	23
Figura 2.4. Representação da estrutura da argila Pal.	25
Figura 2.5. Representação esquemática da estrutura cristalina do α -Ag ₂ WO ₄	28
Figura 3.1. Representação esquemática da purificação da argila Palygorskita.....	30
Figura 3.2. Síntese dos microcristais de α -Ag ₂ WO ₄ através do método sonoquímico.	30
Figura 3.3. Representação esquemática da síntese da argila p-Pal com superfície impregnada com microcristais de α -Ag ₂ WO ₄	32
Figura 4.1. Padrões de DRX para (a) argila p-Pal, (b) microcristais de α -Ag ₂ WO ₄ e (c) cristais de argila p-Pal/x%AWO em diferentes concentrações de x = 4 a 32%. As linhas verticais indicam as posições e intensidades encontradas nos cartões do ICSD, tais como: ICSD N ^o . 75975 para a fase (Mg _{2.074} Al _{1.026})(Si ₄ O _{10.48}) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) _{10.68} ; ICSD N ^o . 16331 para a fase α -SiO ₂ e ICSD N ^o . 4165 para a fase α -Ag ₂ WO ₄ , respectivamente.	36
Figura 4.2. (a) Gráfico de refinamento Rietveld da argila p-Pal com duas fases de cristais de (Mg _{2.074} Al _{1.026})(Si ₄ O _{10.48}) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) _{10.68} e cristais de α -SiO ₂ . A inserção mostra a percentagem em peso (%) de fases cristalográficas para esta amostra. (b) Gráfico de refinamento Rietveld dos cristais de α -Ag ₂ WO ₄	38
Figura 4.3. Representação esquemática das células unitárias e do poliedro de coordenação para todos os clusters, tais como (a) cristais de (Mg _{2.074} Al _{1.026})(Si ₄ O _{10.48}) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) _{10.68} , (b) cristais de α -SiO ₂ e (c) cristais de α -Ag ₂ WO ₄	40
Figura 4.4. Espectros IV-TF de (a) argila p-Pal, (b) cristais de α -Ag ₂ WO ₄ e (c) argila p-Pal/x% α -Ag ₂ WO ₄ . As linhas verticais tracejadas (↓) e (↑) simbolizam as posições respectivas dos modos ativos no infravermelho. A inserção mostra os clusters octaédricos distorcidos [AlO ₆]/[MgO ₆] com estiramento simétrico, os clusters octaédricos distorcidos [WO ₆] com estiramento assimétrico e os clusters tetraédricos distorcidos [SiO ₄] com estiramento assimétrico.	45
Figura 4.5. Imagens MEV-FEG de (a) argila p-Pal, (b) cristais de α -Ag ₂ WO ₄ , (c) argila p-Pal/4% α -Ag ₂ WO ₄ , (d) argila p-Pal/8% α -Ag ₂ WO ₄ , (e) argila p-Pal/16% α -Ag ₂ WO ₄ e (f) argila p-Pal/32% α -Ag ₂ WO ₄	47

Figura 4.6. Distribuição média do comprimento e da largura de (a,b) argila p-Pal para microfibras alongadas de cristais de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$, (c,d) argila p-Pal para cristais hexagonais de $\alpha-SiO_2$ e (e,f) microcristais hexagonais alongados em forma de bastão de $\alpha-Ag_2WO_4$49

Figura 4.7. Espectros UV-Vis de (a) argila p-Pal, (b) microcristais de $\alpha-Ag_2WO_4$ e (c-f) argila p-Pal/x% $\alpha-Ag_2WO_4$ com x de 4 a 32%, respectivamente.52

Figura 4.8. Espectros de FL da argila p-Pal, microcristais de $\alpha-Ag_2WO_4$ e argila p-Pal/x% $\alpha-Ag_2WO_4$ com x de 4 a 32%. A inserção mostra a emissão de FL dos cristais de $\alpha-Ag_2WO_4$53

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Argilas utilizadas como suporte antibacteriano	27
Tabela 4.1. (a): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para cristais de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$	42
Tabela 4.1. (b): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para microcristais de α -SiO ₂	43
Tabela 4.1. (c): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para microcristais de α -Ag ₂ WO ₄	43
Tabela 4.2. Valores de CIM obtidos em ensaios antibacterianos.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ_{\max} – Comprimento de onda máximo;

$(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ – Hidróxido de filo-aluminossilicato de alumínio e magnésio hidratado;

μg – Micrograma;

μL – Microlitro;

\AA – Angstrom;

Ag – Prata;

AgNO₃ – Nitrato de prata;

Al – Alumínio;

ASTM – *American Society for Testing and Materials*;

ATCC – *American Type Culture Collection*;

AWO – $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$;

BC – Banda de condução;

BHI – *Brain Heart Infusion*;

BV – Banda de valência;

C₃H₆O – Acetona;

CFU – Unidade Formadora de Colônias;

CIF – *Crystallographic Information File*;

CIM – Concentração Inibitória Mínima;

cm – Centímetro;

DRX – Difração de raios X;

e' – Elétrons;

E. coli – *Escherichia coli*;

E_{gap} – Energia do intervalo de banda;

ERO – Espécies reativas de oxigênio;

ETA – Estações de tratamento de águas residuais;

eV - Elétron-volt;

FL – Fotoluminescência;

g – Grama;

GRAs – Genes de resistência aos antibióticos;

h – Hora;

h – Buracos;

hν – Fótons;

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*;

IV-TF – Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier;

kHz – Quilo-hertz;

mA – Miliampere;

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varrimento por emissão de campo;

Mg – Magnésio;

min – Minuto;

mL – Mililitro;

mm – Milímetro;

Na₂WO₄.2H₂O – Tungstato de sódio di-hidratado;

nm – Nanômetro;

OMS – Organização Mundial de Saúde;

p-Pal – Argila Palygorskita purificada;

Pal – Argila Palygorskita;

RPM – Rotação por minuto;

s – Segundo;

S. aureus – *Staphylococcus aureus*;

Si – Silício;

UV-Vis – Espectroscopia de ultravioleta-visível;

W – Tungstênio;

α-Ag₂WO₄ – Alfa tungstato de prata;

α-SiO₂ – Quartzo;

μm – Micrômetro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	19
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	19
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	19
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Surgimento de patógenos resistentes em ambientes aquáticos e suas consequências	20
2.2 Argilas: propriedades e aplicações.....	22
2.2.1 <i>Argilomineral Palygorskita</i>	24
2.3 Óxidos metálicos: aplicação antibacteriana e associação a argilomineral	26
2.3.1 <i>Tungstato de prata</i>	27
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	29
3.1 Materiais e Reagentes.....	29
3.2 Purificação da argila Palygorskita natural.....	29
3.3 Síntese de microcristais de α -Ag ₂ WO ₄	30
3.4 Preparação da argila p-Pal com superfície impregnada com microcristais de AWO.....	31
3.5 Caracterizações	32
3.5.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	32
3.5.2 <i>Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)</i>	32
3.5.3 <i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i>	33
3.5.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV- FEG)</i>	33
3.5.5 <i>Fotoluminescência (FL)</i>	33
3.6 Medições da atividade antibacteriana	33
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Análise de padrões DRX	35
4.2 Análise de Refinamento Rietveld	37

4.3 Representação de células unitárias, simetria, geometria e coordenação de clusters de cristais de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$, $\alpha-SiO_2$ e $\alpha-Ag_2WO_4$	39
4.4 Análise IV-TF	44
4.5 Análise de imagens MEV-FEG	46
4.6 Análise do tamanho médio e da distribuição do tamanho dos cristais (comprimento e largura)	48
4.7 Análise dos espectros UV-Vis	50
4.8 Análise dos espectros de emissão FL	52
4.9 Avaliação da atividade antibacteriana	54
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
REFERÊNCIAS.....	59

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O aumento da poluição por compostos orgânicos descartados no ambiente, tais como antibióticos, hormônios, herbicidas, fungicidas e pigmentos, tem causado a proliferação de agentes patogênicos resistentes, que tem se agravado com o crescimento acelerado da população e desenvolvimento industrial, que lança irregularmente poluentes nocivos ao ecossistema, provocando a redução da qualidade da água [1, 2, 3]. Os contaminantes orgânicos, como os corantes, são responsáveis pela redução do oxigênio dissolvido na água e da atividade fotossintética das plantas aquáticas devido à redução da penetração da luz solar, tornando-as impróprias para consumo humano e animal [4].

Os antibióticos, quando descartados em ambientes aquáticos e quando excretados pelo organismo através da urina e das fezes, devido à má absorção do princípio ativo, provoca a acumulação destas substâncias no ambiente, quando presente no ambiente induz a proliferação dos agentes patogênicos mais resistentes aos antibióticos [5, 6], reduzindo a eficácia terapêutica dos antibióticos comerciais existentes [7, 8, 9].

O consumo de água contaminada afeta quase 1,2 milhões de pessoas, provocando doenças e morte por diarreia em decorrência da presença de bactérias e vírus entéricos na água, suscitando uma preocupação constante com surtos epidêmicos causados por bactérias multirresistentes [10]. Se não forem tomadas as medidas necessárias para controlar a resistência bacteriana, cerca de 10 milhões de pessoas morrerão de infecções bacterianas até 2050 [11]. Assim, surge a necessidade de desenvolver novos materiais do tipo óxido com ação antimicrobiana. A utilização de diferentes óxidos metálicos suportados em argilominerais, podem ajudar no tratamento de água contaminado por microrganismos [12, 13].

O uso de argilas como suporte para agentes antimicrobianos já é conhecido devido a um melhor desempenho [14, 15]. As propriedades únicas das argilas, como, abundância, baixo custo, capacidades de troca catiônica, comportamento plástico

quando úmido, capacidades catalíticas, expansividade e baixa permeabilidade faz com que sejam mais aceitáveis em aplicações em grande escala [16, 17, 18]. A alta adsorção das argilas e os cristais em forma de bastão ou de fibra que podem causar um "efeito de agulha", podem adsorver bactérias e danificar a membrana citoplasmática da célula, produzindo efeitos antimicrobianos [19].

Dentre as argilas utilizadas, a argila Palygorskita (Pal) é caracterizada por um silicato de alumínio e magnésio hidratado que consiste numa ligação de clusters tetraédricos distorcidos $[\text{SiO}_4]$ e clusters octaédricos distorcidos $[\text{MgO}_6]/[\text{AlO}_6]$ em camadas formando uma estrutura de canal aberto, possuindo propriedades atrativas para a construção de compósitos com óxidos metálicos devido às suas propriedades eletrônicas, tais como elevada área superficial, estrutura microporosa, capacidade de adsorção e grande quantidade de grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) na superfície do cristal [20, 21, 22]. Pesquisas relatam a melhoria de atividade antimicrobiana de argilominerais, incluindo a Pal, sendo associadas a óxidos metálicos [23, 24, 25, 26].

A utilização de óxidos metálicos como agentes antibacterianos tem-se mostrado promissora, sendo estudada e aplicada em diversas áreas, incluindo química, física e engenharia de materiais, devido à sua versatilidade [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]. Entre os muitos materiais inorgânicos com propriedades antimicrobianas, as nanopartículas de prata (AgNPs) e os seus íons são bem conhecidos por terem uma ampla atividade antimicrobiana e, em concentrações específicas, não apresentarem toxicidade para as células humanas [41]. Os íons de prata podem ser liberados de forma lenta e persistente, causando a morte ou a inibição de bactérias a baixas concentrações sem causar resistência bacteriana [42].

Assim, os tungstatos formados a partir de metais de transição são bons candidatos como materiais bactericidas [43, 44]. Estes compostos têm sido objeto de atenção porque têm uma variedade de aplicações. O tungstato de prata (Ag_2WO_4) destaca-se pela sua potencial aplicação em campos como a fotocatalise [45], antimicrobiano [46], sensores [47], adsorvente [48] e bactericida [49, 50]. O Ag_2WO_4 é um material semicondutor que apresenta polimorfismo estrutural, com três tipos de estrutura polimórfica. Entre elas, a fase alfa (α) relacionada aos cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AWO) com estrutura ortorrômbica e grupo espacial ($Pn2n$), que é termodinamicamente a mais estável, fase beta (β) atribuída aos cristais $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com estrutura hexagonal e grupo espacial ($P63/m$) e fase gama (γ) atribuída aos cristais $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ com estrutura cúbica e grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) [51].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo, obter argila Palygorskita purificada (p-Pal) a partir de método inédito de purificação, impregnar cristais AWO na superfície da argila p-Pal em diferentes proporções de massa, caracterizar esses materiais para obter as propriedades estruturais, morfológica e óptica e analisar as suas propriedades de fotoluminescência e atividade antibacteriana.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

- ❖ Investigar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, fotoluminescentes e avaliar a eficácia antibacteriana da argila Palygorskita purificada impregnada com cristais α -Ag₂WO₄ na eliminação de bactérias.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Purificar a argila Palygorskita natural para obtenção da argila Palygorskita purificada (p-Pal);
- ❖ Sintetizar microcristais de α -Ag₂WO₄ via método sonoquímico;
- ❖ Impregnar superficialmente a argila Palygorskita com microcristais de α -Ag₂WO₄;
- ❖ Investigar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotoluminescentes da argila Palygorskita, dos microcristais de α -Ag₂WO₄ e da argila Palygorskita impregnada com cristais α -Ag₂WO₄ pelas técnicas de caracterizações: DRX, IV-TF, MEV-FEG, UV-Vis e FL;
- ❖ Avaliar a atividade antibacteriana da argila Palygorskita, dos microcristais de α -Ag₂WO₄ e da argila Palygorskita impregnada com cristais α -Ag₂WO₄ para inativação das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Surgimento de patógenos resistentes em ambientes aquáticos e suas consequências

A poluição ambiental por antibióticos é uma consequência da produção desses medicamentos em larga escala e da sua utilização generalizada nos seres humanos e animais, o que leva ao surgimento de resistência aos antibióticos em quase todas as cepas bacterianas, dificultando o tratamento de doenças infecciosas nas últimas décadas [52]. Portanto, a resistência bacteriana é adquirida através da interação desses microrganismos com esgoto e efluentes contaminados, fazendo com que, as estirpes que já possuem algum tipo de resistência, se reproduza [53].

As estações de tratamento de águas residuais (ETA) são incapazes de remover toda a contaminação presente na água, assim os fármacos ativos quando descartados na água, são solubilizados e dispersados, passam pelas ETAs junto às águas residuais utilizadas [54]. Pois, geralmente as ETA não utilizam sistemas de tratamento terciário, assim, essas instalações não conseguem remover os genes de resistência aos antibióticos (GRAs) [55].

Os rios, muito usado para obtenção de água potável, podem apresentar patógenos na água, representando riscos à saúde dos humanos e animais [52]. Estes agentes biológicos contagiosos e resistentes, são encontrados principalmente em águas residuais geradas em ambientes hospitalares, principalmente devido à coleta e drenagem de água de limpeza e excrementos dos pacientes nas unidades de saúde [56]. Além da disseminação de GRAs na água criar desafios ecotoxicológicos significativos para o ambiente aquático, ocasionando perturbação nas cadeias alimentares aquáticas e terrestres, a água poluída se infiltra no solo, contaminando as plantações de alimentos, colocando em risco a sobrevivência humana e animal [7].

A resistência bacteriana a aos antibióticos representa cada vez mais uma grande ameaça à saúde pública em todo o mundo [54]. Microrganismos patogênicos,

incluindo bactérias, vírus, fungos, micoplasma, clamídia, riquetsias, espiroquetas e alguns protistas, são organismos que destroem tecidos e células do hospedeiro competindo com o hospedeiro por nutrientes e secretando toxinas [57].

Acredita-se que bactérias resistentes a antimicrobianos ou patogênicas para humanos sejam trocadas entre humanos e animais por meio de transmissão direta ou indireta através da cadeia alimentar ou do meio ambiente [11]. Com a exposição contínua ao antibiótico, as bactérias desenvolvem resistência a esses compostos, superando o estresse antibiótico usando vários mecanismos intrínsecos de resistência, como desativação de enzimas, paredes celulares, modificação ribossômica e bombas de efluxo [58].

Bactérias patogênicas são as causas de várias doenças infecciosas mortais, podendo entrar no corpo humano e animal através de alimentos, água, superfícies e objetos contaminados ou pela interação com organismos vivos infectados [4]. A exemplo, das bactérias *E. coli*, *S. aureus* e *K. pneumonia* que são responsáveis por causar problemas gastrointestinais e outras várias infecções [59].

A *Escherichia coli* (*E. coli*) é uma bactéria Gram-negativa, que se apresenta no formato de bastonetes (Figura 2.1). A maioria das cepas de *E. coli* não são patogênicas para humanos e animais, mas, algumas cepas apresentam capacidade de gerar complicações, tais como as *E. coli* diarreio gênica, patogênica intestinal (InPEC) e patogênica extra-intestinal (ExPEC). A *E. coli* é listada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como um patógeno de interesse para a saúde pública, sendo usada como indicador de contaminação fecal para avaliar a qualidade microbiológica da água e dos alimentos [55].

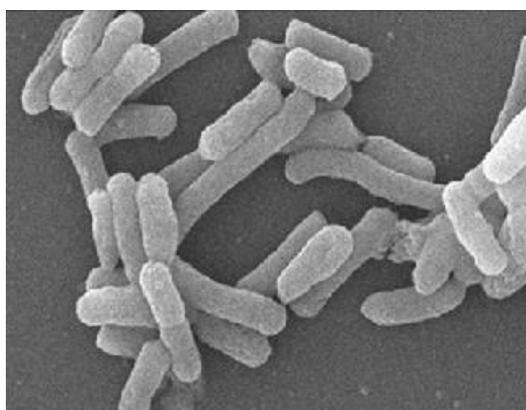


Figura 2.1. Imagem SEM de *Escherichia coli*. **Fonte:** [60].

Outro patógeno de destaque é *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), que é uma bactéria Gram-positiva, anaeróbia facultativa, que se apresenta no formato de cocos

(Figura 2.2). Ela possui a capacidade de colonizar todos os tecidos do corpo humano, sendo considerado o principal agente causador de doenças, incluindo endocardite, septicemia e infecções de feridas [61].

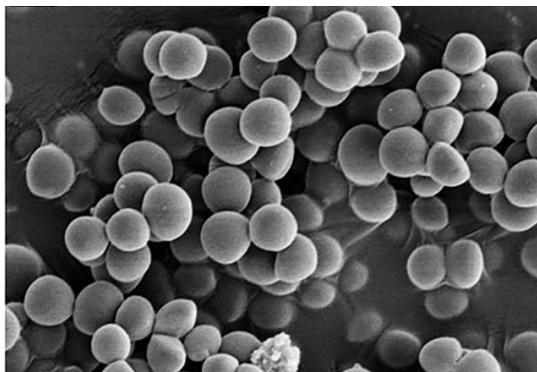


Figura 2.2. Imagem SEM de *Staphylococcus aureus*. Fonte: [62].

Uma taxa alarmante de aumento na mortalidade e morbidade na terapêutica convencional criou uma demanda crescente por um agente alternativo eficaz capaz de inativar cepas bacterianas [59]. Na literatura, é sugerido que os processos de oxidação avançados e/ou desinfecção são necessários para eliminar a resistência aos antibióticos e a patogenicidade nos resíduos perigosos [56].

2.2 Argilas: propriedades e aplicações

As argilas são encontradas naturalmente na superfície da terra, facilmente disponíveis a baixo custo, são pertencentes à classe de filossilicatos que geralmente são formados com o intemperismo químico de outros minerais silicatos, formada principalmente por sílica, alumina, água e rocha desgastada [63, 64, 65, 66]. Apresentando tamanho de partícula com diâmetro menor que 2 μm e espessura menor que 10 nm [67].

Os minerais argilosos são fundamentalmente constituídos por folhas tetraédricas (T) e folhas octaédricas (O); e podem ser divididos em três classes principais dependendo do número e disposição das folhas octaédricas e/ou tetraédricas. São eles: os arranjos 1:1 (TO), 2:1 (TOT) e 2:1:1 (OTOT). A argila 1:1 consiste em uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica e a argila 2:1 possui uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas por camada, enquanto a argila 2:1:1 contém uma folha octaédrica adjacente a uma camada 2:1, como mostrado na Figura 2.3 [63, 68, 69].

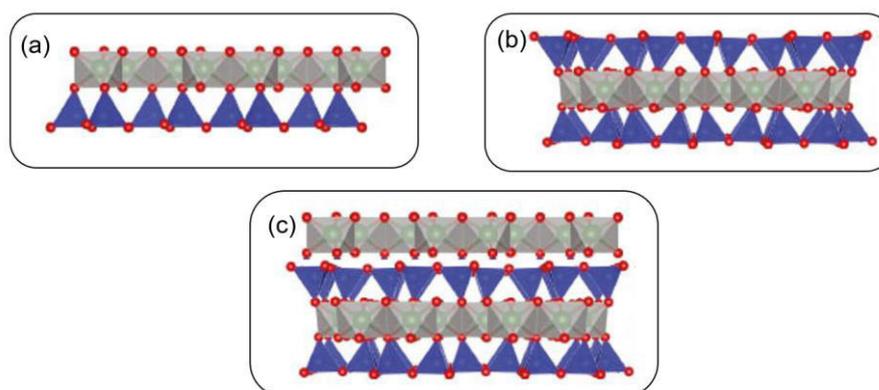


Figura 2.3. Arranjo (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 2:1:1 das argilas. **Fonte:** Adaptado de [68].

Nas argilas, cada tetraedro é constituído por cátions, geralmente Si^{4+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} , ligados a quatro átomos de oxigênio. O octaedro é constituído por seis átomos de oxigênio coordenados a um cátion central como Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} . Em minerais 1:1, as superfícies das folhas octaédricas são geralmente protonadas e as camadas são mantidas unidas por ligações de H entre as folhas octaédricas de uma camada e as folhas tetraédricas de uma camada adjacente. Nos minerais 2:1, as camadas são mantidas unidas por cátions intercamadas, que equilibram as cargas negativas nas superfícies das folhas tetraédricas que resultam de vários tipos de substituições isomorfas dentro da estrutura do filossilicato [70, 69].

Os argilominerais são filossilicatos hidratados que conferem plasticidade à argila e que adquirem rigidez por secagem ou queima, podendo apresentar morfologia tubular, fibrosa ou estratificada [71]. Os argilominerais naturais geralmente são heterogêneos em composição e tamanho de partícula. Para aumentar o valor comercial de tais argilominerais naturais e utilizá-los para produzir materiais avançados, um desafio existente é estabelecer uma forma econômica, verde e eficiente de separar os argilominerais de outros minerais coexistentes [72].

Além disso, os argilominerais apresentam plasticidade no modo úmido, o que induz uma forma constante após a remoção da pressão deles, e esta propriedade distingue os argilominerais de outros minerais. No entanto, as vantagens únicas dos argilominerais que têm atraído mais atenção incluem a elevada área superficial específica (devido à estrutura da folha), baixo custo, disponibilidade, controle sobre as dimensões, estrutura química de suas superfícies por modificação de interface e alta capacidade de troca iônica [67]. Que fazem com que esses materiais sejam

amplamente utilizados nas indústrias de perfuração de petróleo, cerâmica, papel, embalagens, vinho, plásticos e farmacêutica [69].

A utilização de argilas pode ajudar a minimizar o problema de descarte e também de acesso a materiais mais baratos no tratamento de águas residuais [65]. Assim, modificações superficiais de argilominerais têm recebido atenção porque permitem a criação de novos materiais e novas aplicações [73].

Os argilominerais possuem propriedades adsorventes, se apresentando naturalmente como antimicrobianos, sendo utilizados para remoção de bactérias na água, o que tem aplicações práticas no tratamento de águas residuais [74]. A pirofillita foi utilizada na remoção de 94% de *E. coli* em solução aquosa, utilizando experimentos em batelada e em coluna de fluxo contínuo [75]. Jiang e colaboradores em 2007 [76] observaram a adsorção de *Pseudomonas putida* em argilominerais como montmorilonita e caulinita. Wu e colaboradores em 2011 [77] intercalaram montmorilonita, vermiculita, palygorskita e caulim com sal quaternário de fosfônio (brometo de tetradecil tributil fosfônio, TDTB) e suas propriedades antibacterianas foram avaliadas contra *E. coli* e *S. aureus*.

Existem dois modos principais pelos quais os materiais à base de argila eliminam as bactérias da água: adesão e morte. O processo de adesão é controlado por interações químicas e físicas entre a superfície do material e as bactérias. Enquanto o mecanismo de inativação e subsequente morte de bactérias por argilomineral é sugerido pela ruptura da membrana celular da bactéria seguido de vazamento do citoplasma, resultando em morte celular. No entanto, é possível para um adsorvente utilizar mecanismos de adesão e eliminação simultaneamente para a remoção de bactérias em água [74].

2.2.1 Argilomineral Palygorskita

A Palygorskita (Pal) é um argilomineral de silicato de alumínio e magnésio hidratado, em camadas do tipo 2:1, com dupla camada de tetraedro de silício e uma camada central de octaedro de magnésio, alumínio ou ferro [78, 79], como mostrado na Figura 2.3. A morfologia cristalina em forma de bastão da Pal confere-lhe excelentes propriedades, enquanto os grupos silanol superficiais conferem-lhe reatividade [80, 81].

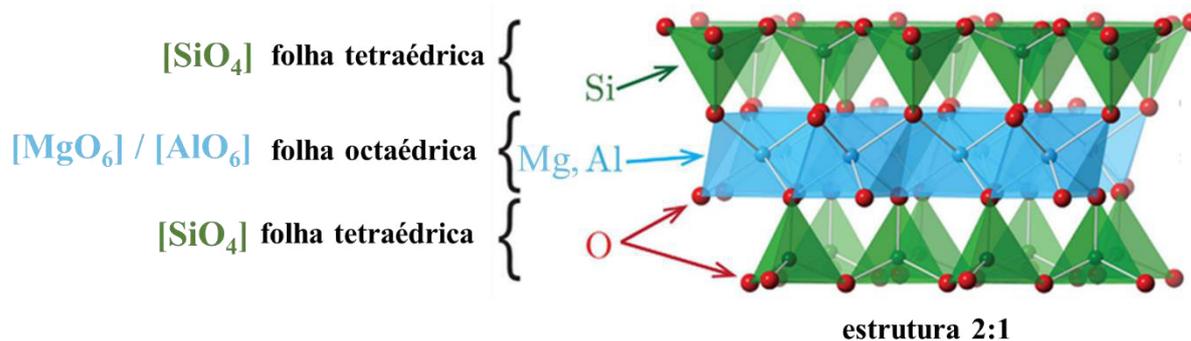


Figura 2.4. Representação da estrutura da argila Pal. **Fonte:** Adaptado [82]

As características estruturais da Pal conferem-lhe uma grande área superficial, o que torna favorável à sua aplicação como material adsorvente [83]. Devido à sua estrutura única, estabilidade e grande área superficial, existem vários esforços para utilizar a Pal em novas aplicações em sua forma natural ou modificada [23].

A presença de microporos e canais, juntamente com a estrutura fibrosa e o tamanho de partículas finas neste argilomineral permitem sua ampla aplicação na agricultura, indústria, meio ambiente e biomedicina, inclusive como adsorventes, fertilizantes e produtos farmacêuticos [79]. Além disso, a Pal tem sido amplamente utilizada na preparação de compósitos antibacterianos, principalmente devido às excelentes propriedades de transporte derivadas de seus nanobastões naturais e canais zeolíticos [84].

A morfologia em forma de bastonete da Pal é um transportador desejado, adequado para carregar materiais ativos ou outros componentes funcionais do compósito. A Pal isolada não possui bom efeito antibacteriano, no entanto, após a modificação superficial com óxidos metálicos o efeito antibacteriano da Pal pode ser bastante melhorado. Portanto, Pal pode ser amplamente selecionado como um carreador ideal para produzir novos compósitos antibacterianos devido à sua estrutura e propriedades especiais [9].

A morfologia fibrosa permite a distribuição uniforme das partículas metálicas na superfície externa e melhora o acesso às espécies ativas. Assim, os bastões de Pal podem destruir a parede celular para inibir o crescimento bacteriano. Enquanto isso, a alta área superficial da Pal favorece a adsorção de bactérias e, portanto, pode ser utilizada como um material antibacteriano natural para bactérias gram-positivas e gram-negativas [85, 25].

2.3 Óxidos metálicos: aplicação antibacteriana e associação a argilomineral

Os óxidos metálicos são sólidos cristalinos que contêm um cátion metálico e um ânion óxido, e se apresentam em diferentes tamanhos e morfologias de acordo com o método de preparo utilizado. Sendo estudados novos métodos de preparação, para se obter materiais com propriedades aprimoradas para diversas aplicações [86, 87].

Os óxidos metálicos aplicados como agentes antimicrobianos apresentam diversas propriedades intrínsecas ou por consequência de modificações. Em geral, os óxidos metálicos atuam na morte bacteriana induzindo a ruptura do potencial e integridade da membrana, pela produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) [88].

As bactérias possuem estrutura específica que justificam seu comportamento em contato com óxidos metálicos. Tanto as bactérias Gram-positivas quanto as Gram-negativas têm uma superfície carregada negativamente [89]. As bactérias Gram-positivas possuem uma espessa camada de peptidoglicano, enquanto as bactérias Gram-negativas apresentam uma estrutura mais complexa, além da fina camada de peptidoglicano, possuem uma membrana externa fosfolipídica. As paredes celulares bacterianas carregadas negativamente atraem partículas carregadas positivamente para a sua superfície devido a interações eletrostáticas. Por outro lado, partículas à base de metal com carga positiva estabelecem uma forte ligação com as membranas, resultando na ruptura das paredes celulares e, conseqüentemente, aumentando a sua permeabilidade. Além disso, as partículas também podem liberar íons metálicos do espaço extracelular, capazes de entrar na célula e interromper processos biológicos [90].

A reatividade superficial de partículas de óxido metálico é muito alta e tende a se aglomerar, formando partículas grandes que, por sua vez, reduzem sua reatividade. Para evitar a aglomeração dessas partículas são utilizados estabilizadores ou suportes [91]. Assim, os argilominerais são excelentes suporte para óxidos metálicos na formação de compósitos. O interesse pelo uso desse material surge das vantagens econômicas e preocupações ambientais, pois estão amplamente distribuídos pelo mundo e são de baixo custo [92]. Muitos argilominerais vem sendo investigados como suporte para óxidos metálicos como material antibacteriano, dentre estes podemos citar a Montmorilonita, Hectorita, Palygorskita e Bentonita. A Tabela

2.1 exibe alguns suportes minerais e as respectivas bactérias utilizadas nos testes antibacterianos relatados pela literatura.

Tabela 2.1. Argilas utilizadas como suporte antibacteriano

Óxido	Argila	Bactérias	Referência
ZnO	Palygorskita	<i>E. coli</i>	[93]
Ag/TiO ₂	Montmorilonita	<i>E. coli</i>	[94]
ZnO	Hectorita e Montmorilonita	<i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	[95]
Ag/ZnO	Bentonita	<i>E. coli</i> e <i>E. faecalis</i>	[92]
SnO ₂	Montmorilonita	<i>S. aureus</i> e <i>P. vulgaris</i>	[91]
Co-ZnO	Palygorskita	<i>E. coli</i>	[9]

Dentre a categoria dos óxidos metálicos destaca-se os tungstatos metálicos, que são uma família de materiais inorgânicos microporosos, representados pela fórmula geral MWO_4 , são materiais promissores que possuem diversas aplicações em diversos campos tecnológicos [96, 97, 98].

2.3.1 Tungstato de prata

O tungstato de prata (Ag_2WO_4) é um semicondutor que possui excelentes propriedades, como alta atividade fotocatalítica, não toxicidade, alta condutividade elétrica e comportamento antibacteriano, que cada vez mais tem sido amplamente investigado em aplicações ambientais, apresentando efeito tóxico nas células microbianas mesmo na ausência de luz [99, 100].

O Ag_2WO_4 exibe polimorfismo estrutural, podendo se apresentar em três estruturas diferentes: γ - Ag_2WO_4 , com estrutura cúbica, β - Ag_2WO_4 , com estrutura hexagonal e α - Ag_2WO_4 , com estrutura ortorrômbica. Sob condições normais, α - Ag_2WO_4 é estável, enquanto γ - Ag_2WO_4 e β - Ag_2WO_4 são metaestáveis, que se transformam facilmente na fase α . A estabilidade dos polimorfos se apresentam na ordem de γ - Ag_2WO_4 < β - Ag_2WO_4 < α - Ag_2WO_4 com base na sua estabilidade térmica [101, 102].

A nível estrutural, o α - Ag_2WO_4 consiste em uma rede complexa composta de clusters, onde a organização de átomos de prata coordenados com dois $[AgO_2]$, quatro $[AgO_4]$, seis $[AgO_6]$ e sete $[AgO_7]$ átomos de oxigênio, resulta em clusters de simetria

angular, tetraédrica, octaédrica e deltaédrica, respectivamente. Por outro lado, os átomos de tungstênio são coordenados com átomos de oxigênio resultando em clusters $[WO_6]$ de simetria octaédrica [103], uma representação da estrutura cristalina do α - Ag_2WO_4 é apresentada na Figura 2.4.

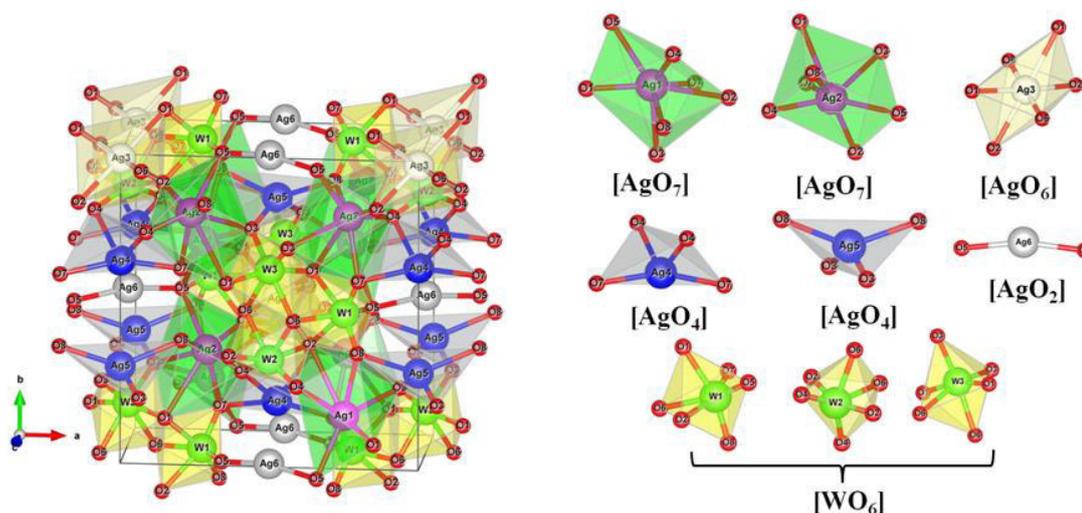


Figura 2.5. Representação esquemática da estrutura cristalina do α - Ag_2WO_4 . **Fonte:** [104].

O conjunto desses clusters na rede cristalina permite a presença de defeitos cristalinos, distorções das ligações Ag-O e W-O, vacâncias de oxigênio e ordem/desordem estrutural. Proporcionando alto desempenho na formação de espécies oxidantes devido ao efeito de polarização da rede, e conseqüentemente, na formação de pares elétron/buraco (e^-/h^+), essenciais em aplicações como fotocatalisadores, sensores, diodos, capacitores e antimicrobianos [105].

Neste contexto, e tendo em vista a necessidade crítica de descoberta de novos materiais, estudos relatam a utilização de α - Ag_2WO_4 como agente antibacteriano, com boa capacidade para inibir o crescimento bacteriano [51, 106, 48, 107, 50].

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

A argila Palygorskita usada neste trabalho é oriunda do município de Guadalupe, no estado do Piauí, Brasil, que foi previamente purificada e cedida para nossa pesquisa pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Ciências da Natureza do IFMA – Campus Caxias. Os reagentes químicos, tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99,0% de pureza) e nitrato de prata (AgNO_3 ; 99,0% de pureza) foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. A acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 99,5% de pureza) foi adquirida da Vetec®. Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem purificação prévia. Além disso, foi utilizado água deionizada obtida por deionizador Option-Q Elga modelo DV-25.

3.2 Purificação da argila Palygorskita natural

Inicialmente, a amostra natural foi macerada e peneirada em malha de 2 mm. Em seguida, 70 g desse material foram dispersados com água destilada em rotação superior a 12000 RPM em dispersor de solos, durante 12 min e submetidos a decantação por 24 h. Após etapa de sedimentação a fase sobrenadante foi passada por uma peneira de 400 ASTM. A suspensão peneirada foi conduzida à evaporação lenta da água a 45°C até se obter uma massa pastosa, a qual foi seca a 80 °C por 12 h. A amostra seca obtida foi designada por argila p-Pal, em que p indica purificada. O procedimento experimental desta etapa está demonstrado na Figura 3.1.

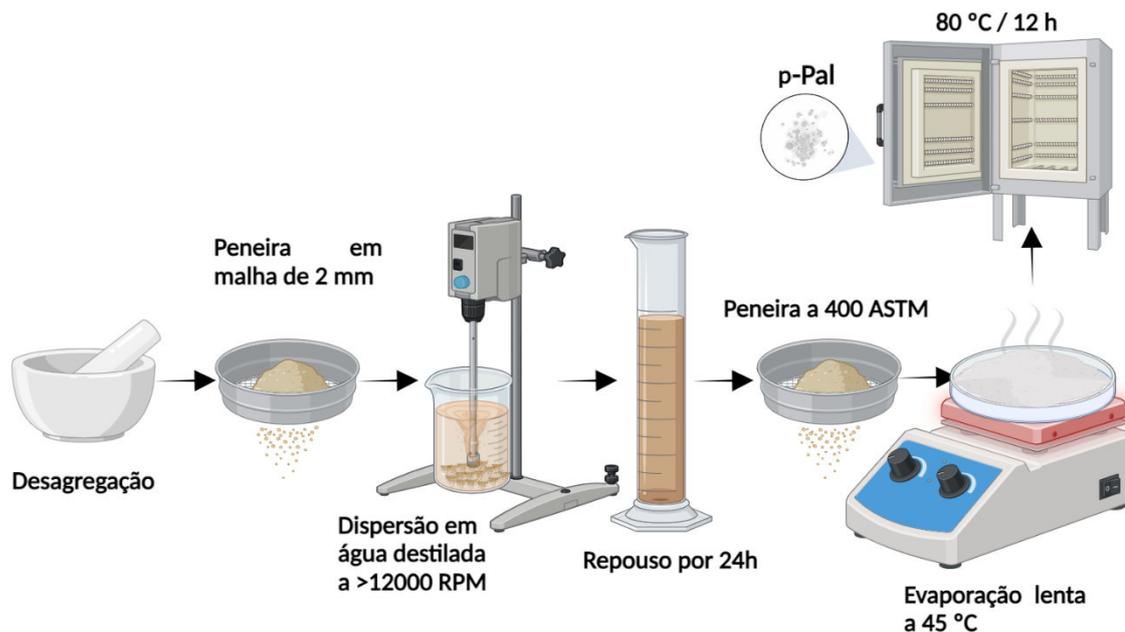


Figura 3.1. Representação esquemática da purificação da argila Palygorskita.

3.3 Síntese de microcristais de α - Ag_2WO_4

A Figura 3.2 mostra todas as etapas do procedimento de síntese pelo método sonoquímico para obter os microcristais de α - Ag_2WO_4 , abreviados como microcristais AWO.

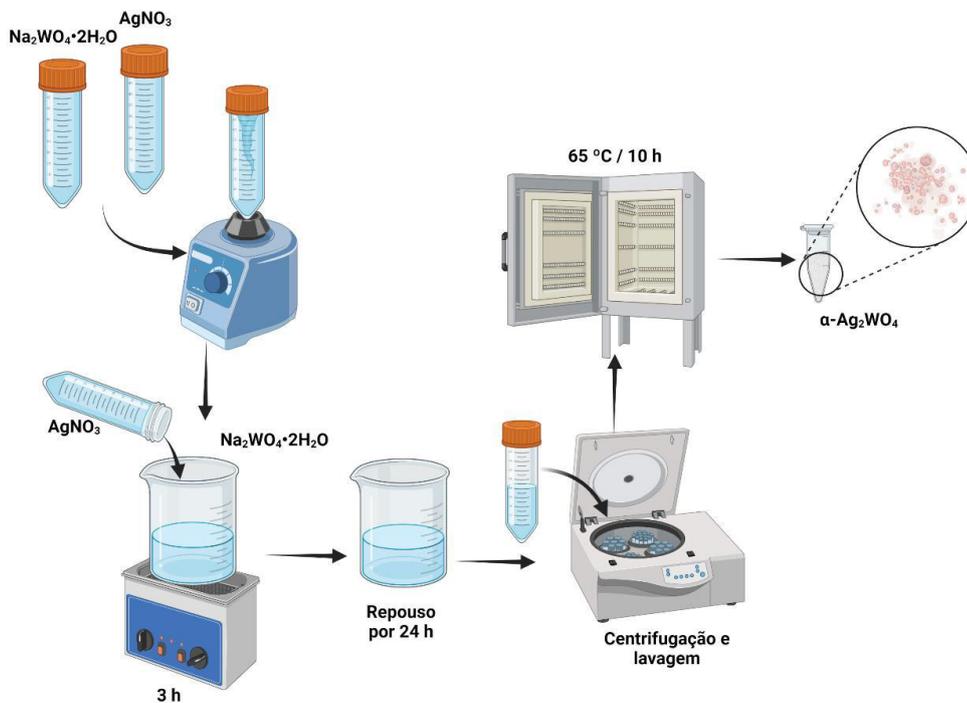
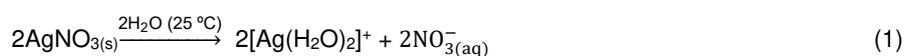


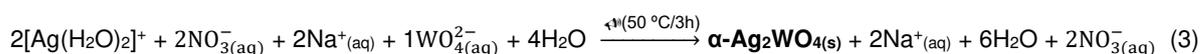
Figura 3.2. Síntese dos microcristais de α - Ag_2WO_4 através do método sonoquímico.

Como pode ser observado na Figura 3.2, no fluxograma é possível acompanhar todas as etapas envolvidas na síntese de microcristais de AWO pelo método sonoquímico, conforme descrito a seguir. A síntese química dos microcristais de AWO foi realizada em solução aquosa via método sonoquímico. Inicialmente, foram preparados, separadamente, $1,5 \times 10^{-3}$ mol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 3×10^{-3} mol de AgNO_3 e dissolvidos utilizando o Vortex da Kasvi® para dissolução completa dos sais. Em seguida, a solução de AgNO_3 foi adicionada à solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a mistura foi submetida ao ultrassom (Ultrasonic Tabletop 402 DA da Delta Ultrasons®, Brasil) a 50°C durante 3 h, com frequência de 40 kHz. A solução resultante foi deixada em repouso por 24 h para decantação e formação completa dos cristais. Estas condições experimentais facilitaram reações químicas estequiométricas entre dois íons complexo diaquoprata(I) como $2[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ como um complexo catiônico e um íon tungstato(VI) 1WO_4^{2-} como um complexo aniônico que reagem para a formação de microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, como mostrado nas equações (1-3) abaixo.

Após a dissolução dos sais à temperatura ambiente:



Após o processamento sonoquímico:



Posteriormente, o precipitado foi centrifugado e lavado cerca de dez vezes com água deionizada e seco em estufa a 65°C por 10 h, seguindo o procedimento adotado por Cavalcante e colaboradores em 2012 [108].

3.4 Preparação da argila p-Pal com superfície impregnada com microcristais de AWO

A preparação de p-Pal com uma superfície impregnada com microcristais de AWO foi realizada pelo método de impregnação, conforme descrito por Jucá e colaboradores em 2021 [109]. A representação esquemática da preparação do material é apresentada na Figura 3.3.

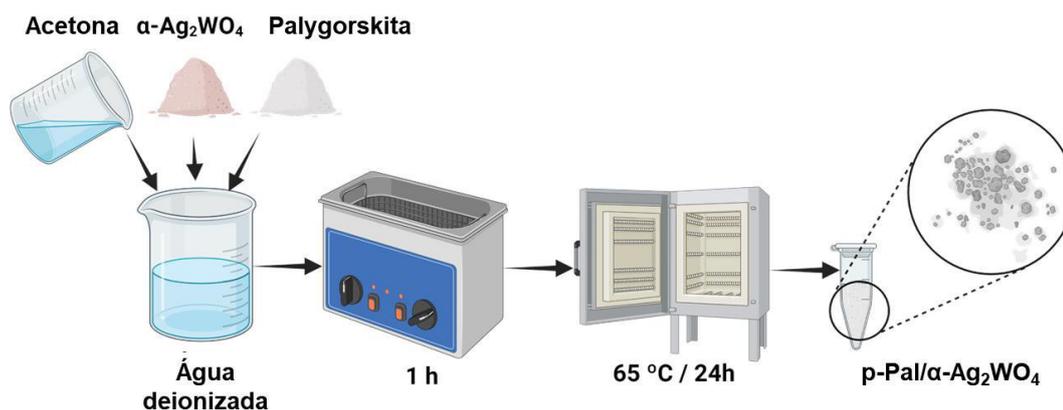


Figura 3.3. Representação esquemática da síntese da argila p-Pal com superfície impregnada com microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

Como mostra a Figura 3.3, o fluxograma permite observar todos os passos para impregnar a superfície da argila p-Pal com microcristais de AWO. Inicialmente, 2 g da argila p-Pal, previamente purificada, juntamente com os microcristais de AWO, em proporções mássicas de 2ⁿ% (n = 2, 3, 4 e 5), foram colocados em um béquer contendo 20 mL de água deionizada e 30 mL de acetona e, em seguida, levados ao banho de ultrassom por 1 h. Após o término do processo, o produto foi seco em estufa a 65 °C por 24 h e denominado argila p-Pal/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

O comportamento estrutural de todas as amostras foi analisado utilizando a difração de raios X (DRX) num difratômetro LabX XRD-6000 (Shimadzu®, Japão), operando a 40 kV e 30 mA, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) no intervalo de 2θ de 10° a 70°, utilizando uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹. As rotinas de refinamento Rietveld foram colhidas em 2θ , variando de 10° a 110°, utilizando uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹.

3.5.2 Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Para a análise de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), antes de preparar três pastilhas finas, foi pesado em uma balança analítica, cerca de 1 mg de cada amostra e 100 mg de brometo de potássio (KBr) como padrão. As amostras sólidas (cristais/KBr) foram homogeneizadas em pós finos utilizando um almofariz e

pistilo de alta resistência à fricção com vários ciclos de trituração. Após esta etapa, os espectros de IV-TF foram medidos em um espectrofotômetro modelo IRPrestige-21 (Shimadzu® Japão) em uma faixa de 400 a 1.100 cm^{-1} coletados com 150 varreduras e uma resolução de 1 cm^{-1} .

3.5.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises ópticas foram realizadas num espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu®, Japão) modelo 2600. O intervalo de banda óptica das amostras foi obtido no modo de reflectância difusa na região UV-Vis, utilizando sulfato de bário (BaSO_4) como padrão de referência.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As formas e dimensões das amostras foram observadas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), modelo Supra 35-VP, Carl Zeiss, operando a 5 kV.

3.5.5 Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente das amostras foram registados por um espectrofotômetro de fluorescência entre 365 e 1000 nm (largura da fenda 500 μm , tempo de integração 5s) utilizando um comprimento de onda de excitação $\lambda_{\text{max}} \approx 325$ nm.

3.6 Medições da atividade antibacteriana

Para os testes de inibição bacteriana, foram seguidas as recomendações do BrCAST (2023) [110], utilizando duas bactérias: *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 (gram-positiva) e *Escherichia coli* ATCC 25922 (gram-negativa), pré-incubadas em meio de cultura Ágar Mueller Hinton durante 24 horas. A suspensão bacteriana foi feita em solução salina estéril a 0,85%, ajustando a turvação até atingir uma absorbância entre 0,08 e 0,13 a 625 nm, correspondente à escala de 0,5 McFarland ($\approx 1,5 \times 10^8$ CFU/mL) num espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis.

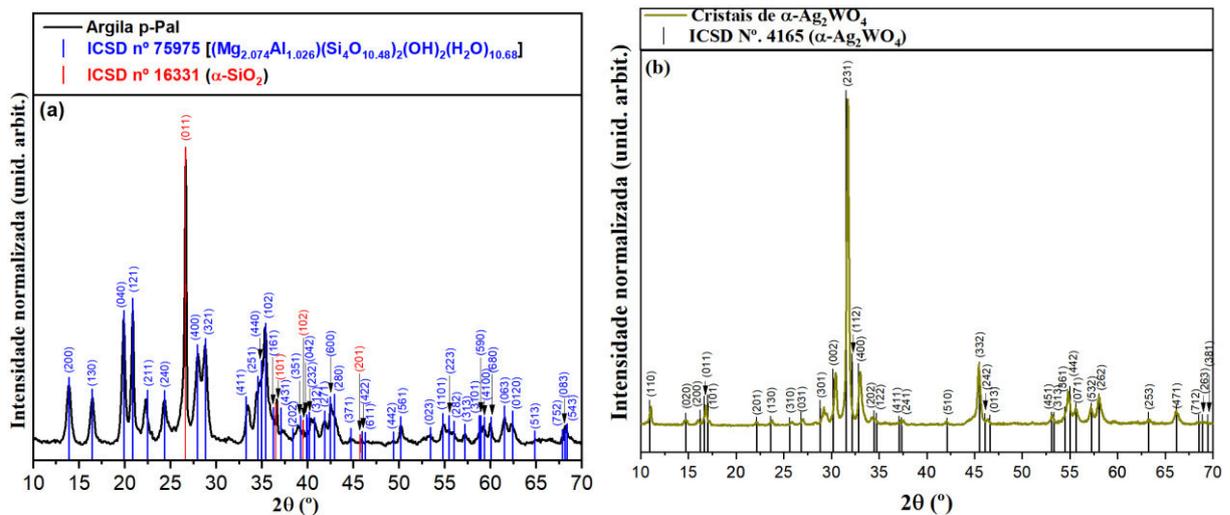
Subsequentemente, um caldo Brain Heart Infusion (BHI) a 10% foi diluído para obter uma concentração bacteriana de aproximadamente 1×10^6 CFU/mL. As microplacas foram preparadas por microdiluição em série em 100 μ L de caldo BHI a 10% contendo bactérias. Em triplicata, 100 μ L da suspensão de amostras puras e compósito a uma concentração de 2048 μ g/mL foram adicionados aos primeiros poços e homogeneizados dez vezes. A partir do primeiro poço ($[] = 1024 \mu\text{g/mL}$), iniciou-se a diluição em série, retirando 100 μ L da primeira linha e adicionando-os à linha seguinte. No final, obtiveram-se concentrações de 1024, 512, 256, 128, 64, 32 e 16 μ g/mL. Seguido de incubação a 37 °C numa estufa bacteriológica durante 24 horas. Foram utilizados como controles o caldo BHI, o caldo BHI com bactérias e o caldo BHI com a substância em estudo. A Concentração Inibitória Mínima (CIM) foi considerada como a primeira concentração à qual o meio deixou de ficar turvo.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de padrões DRX

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação de fases e indexação dos tipos de estrutura cristalina presentes em todas as amostras, bem como na verificação do grau de ordem e desordem de longo alcance na estrutura. Os padrões DRX para a argila p-Pal, cristais de AWO e argila p-Pal/x% de microcristais de AWO em diferentes concentrações de ($x = 4$ a 32%), são mostrados nas Figuras 4.1(a-c), respectivamente.



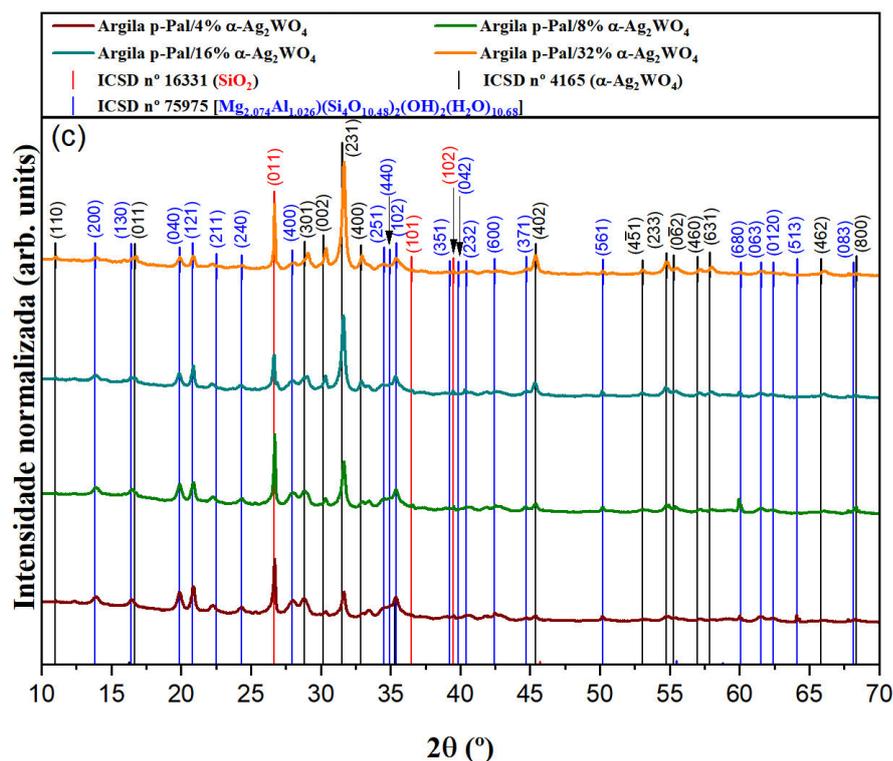


Figura 4.1. Padrões de DRX para (a) argila p-Pal, (b) microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e (c) cristais de argila p-Pal/ $x\%$ AWO em diferentes concentrações de $x = 4$ a 32%. As linhas verticais indicam as posições e intensidades encontradas nos cartões do ICSD, tais como: | ICSD N°. 75975 para a fase $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$; | ICSD N°. 16331 para a fase $\alpha\text{-SiO}_2$ e | ICSD N°. 4165 para a fase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, respectivamente.

Uma análise em detalhes dos padrões de DRX utilizando o software Match! versão 3.15 para Windows® 11 (64 bits) [111] é apresentada nas Figuras 4.1(a-c). Estas análises indicam que todas as amostras têm picos de difração bem definidos, o que confirma uma ordem estrutural de longo alcance e uma boa cristalinidade das três fases. A argila p-Pal apresenta duas fases cristalinas referentes ao hidróxido de filo-aluminossilicato de alumínio e magnésio hidratado com fórmula molecular $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ associado ao mineral Palygorskita, e alfa dióxido de silício com fórmula molecular $\alpha\text{-SiO}_2$ relacionado ao mineral quartzo, como mostra a Figura 4.1(a). A fase predominante corresponde a cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ que exibem picos de difração bem indexados para uma estrutura ortorrômbica, um grupo espacial $Pbmn$ e um grupo de pontos de simetria D_{2h}^7 , de acordo com o padrão ICSD n.º 75975 [112]. A segunda fase está associada ao mineral quartzo (SiO_2), bem indexado a uma estrutura romboédrica, grupo espacial $P3_121$ e grupo de pontos de simetria D_3^6 , de acordo com o padrão ICSD n.º 16331 [113]. No difratograma mostrado na Figura 4.1(b), todos os padrões de DRX

são atribuídos à fase α - Ag_2WO_4 , com boa concordância com o ICSD No. 4165 [114]. Além disso, estes microcristais de α - Ag_2WO_4 são bem indexados com a estrutura ortorrômbica sem fases deletérias, pertencentes ao grupo espacial $Pn2n$, e grupo de simetria pontual C_{2v}^{10} .

O padrão DRX para microcristais de argila p-Pal/x%AWO com x de 4 a 32% é mostrado na Figura 4.1(c), que aponta a presença das duas fases cristalinas dos minerais encontrados na argila p-Pal, assim como os microcristais de α - Ag_2WO_4 . Além disso, à medida que aumenta a proporção dos cristais de α - Ag_2WO_4 foi possível observar uma diminuição na intensidade dos picos de DRX da argila p-Pal, bem como elevação na intensidade dos planos (002), (231) e (400) referentes ao α - Ag_2WO_4 , mesmo estando em menor quantidade, no máximo $x = 32\%$ na mistura. Isso ocorre porque os átomos de prata (Ag) e tungstênio (W) são mais pesados e difratam mais do que os átomos mais leves encontrados na argila p-Pal, como os átomos de magnésio (Mg), alumínio (Al) e silício (Si). Esse resultado indica que os cristais de α - Ag_2WO_4 podem ser distribuídos aleatoriamente na superfície da argila p-Pal [109].

4.2 Análise de Refinamento Rietveld

O método de refinamento de Rietveld foi aplicado para estimar as posições atômicas, os parâmetros da rede e o volume da célula unitária da argila p-Pal, obtida com a purificação de Pal natural e cristais de α - Ag_2WO_4 . Os resultados qualitativos e quantitativos foram realizados por análise estrutural através da metodologia de refinamento de Rietveld através do software GSAS versão II [115], utilizando a *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) dos *Crystallographic Information File* (CIF) n.º 75975 para o hidróxido de aluminossilicato de magnésio e alumínio hidratado $[(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}]$, CIF n.º 16331 para o alfa dióxido de silício (α - SiO_2) como "quartzo baixo" e CIF n.º 4165 para o alfa tungstato de prata (α - Ag_2WO_4) [114, 113, 112].

A qualidade do refinamento estrutural é geralmente verificada utilizando os valores R (R_p , R_{wp} e R_{Bragg}), χ^2 e S (Goodness of Fit) [116]. O método de refinamento Rietveld baseia-se na construção de padrões de difração calculados a partir do modelo estrutural utilizado como padrão cristalográfico. Este refinamento estrutural utiliza os padrões calculados com o melhor ajuste para encontrar dados de padrões para fornecer os parâmetros estruturais da amostra e o perfil de difração. A baixa

diferença (quase zero) na escala de intensidade entre os padrões observados e calculados é a melhor maneira de avaliar o sucesso dos cálculos de refinamento Rietveld [117]. No entanto, foram aplicados outros parâmetros com funções adicionais para encontrar um refinamento estrutural com melhor qualidade e confiabilidade, tais como o fator de escala, os desvios 2θ , a posição da amostra e o número de coeficientes de fundo para doze para introduzir mais termos de fundo com os coeficientes polinomiais Chebyshev-1 [118], fração de fase, tamanho (μm), microdeformação isotrópica das fases, controles de refinamento com uma matriz Hessiana analítica como entrada a 5 ciclos máximos, parâmetros do instrumento, parâmetros das amostras, ajustamento da forma dos picos de difração com uma função axial-divergência-alargada e pseudo-Voigt [119, 120], parâmetros de rede (a, b, c), ângulos (α , β , γ), volume da célula unitária, duas fases para a argila p-Pal, fase básica para $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. No entanto, no nosso refinamento Rietveld para a argila p-Pal, as posições atômicas e o fator U_{iso} foram mantidos fixos.

Em geral, foram identificadas algumas ligeiras diferenças na escala de intensidade entre os padrões de DRX experimentais e calculados, tal como indicado pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), como se pode ver no gráfico de refinamento Rietveld nas Figuras. 4.2(a,b).

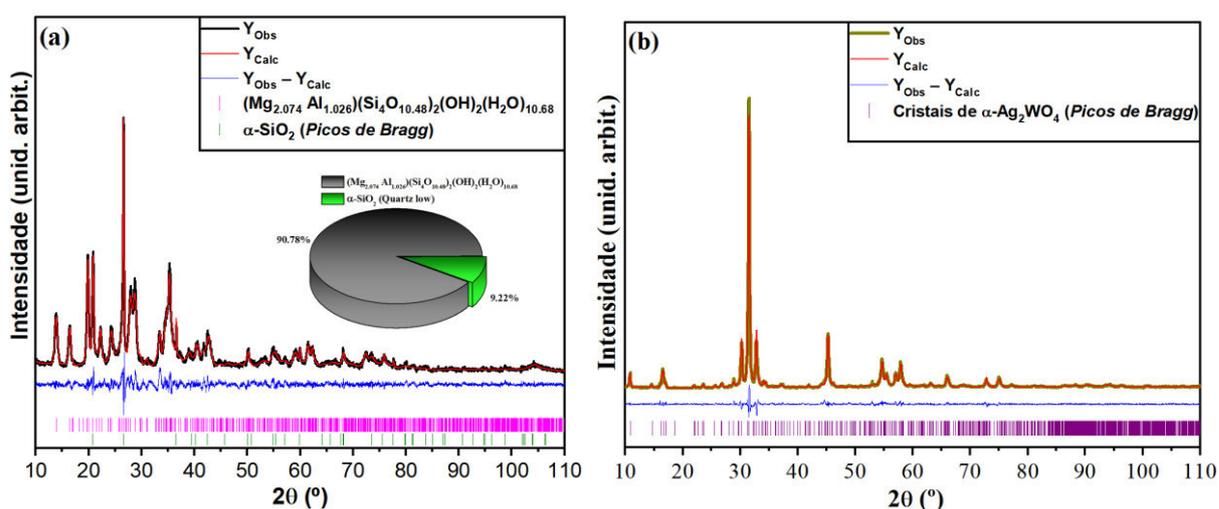


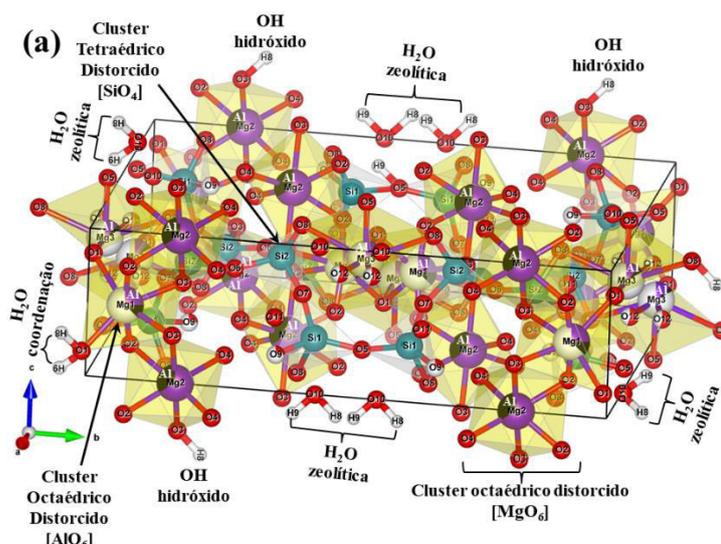
Figura 4.2. (a) Gráfico de refinamento Rietveld da argila p-Pal com duas fases de cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ e cristais de $\alpha\text{-SiO}_2$. A inserção mostra a percentagem em peso (%) de fases cristalográficas para esta amostra. (b) Gráfico de refinamento Rietveld dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Como pode ser observado na Figura 4.2(a), o refinamento estrutural confirmou a presença de um sistema bifásico para a argila p-Pal com microcristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ com percentagem de fase majoritária na

fração de peso (90,78%), e cristais de α -SiO₂ com percentagem de fase minoritária na fração de peso (9,22%). A fase majoritária possui estrutura ortorrômbica, apresentando um grupo espacial (*Pbmn*), N° 53 na tabela internacional de cristalografia, grupo de pontos de simetria (D_{2h}^7), e três unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$) [112], enquanto a fase minoritária tem uma estrutura romboédrica, apresentando um grupo espacial ($P3_121$), N° 154 na tabela internacional de cristalografia, grupo de pontos de simetria (D_3^6), e três unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 3$) [113]. Além disso, a Figura 4.2(b) mostra que o refinamento estrutural confirmou que os microcristais de α -Ag₂WO₄ são monofásicos (100%) com uma estrutura ortorrômbica, apresentando um grupo espacial (*Pn2n*), N° 34 na tabela internacional de cristalografia, grupo de pontos de simetria (C_{2v}^{10}), e oito unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 8$) [114].

4.3 Representação de células unitárias, simetria, geometria e coordenação de clusters de cristais de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$, α -SiO₂ e α -Ag₂WO₄

As Figuras 4.3(a,b,c) mostram as representações esquemáticas da célula unitária (a) $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$ com estrutura ortorrômbica, (b) célula unitária α -SiO₂ com estrutura romboédrica e (c) célula unitária α -Ag₂WO₄ com estrutura ortorrômbica.



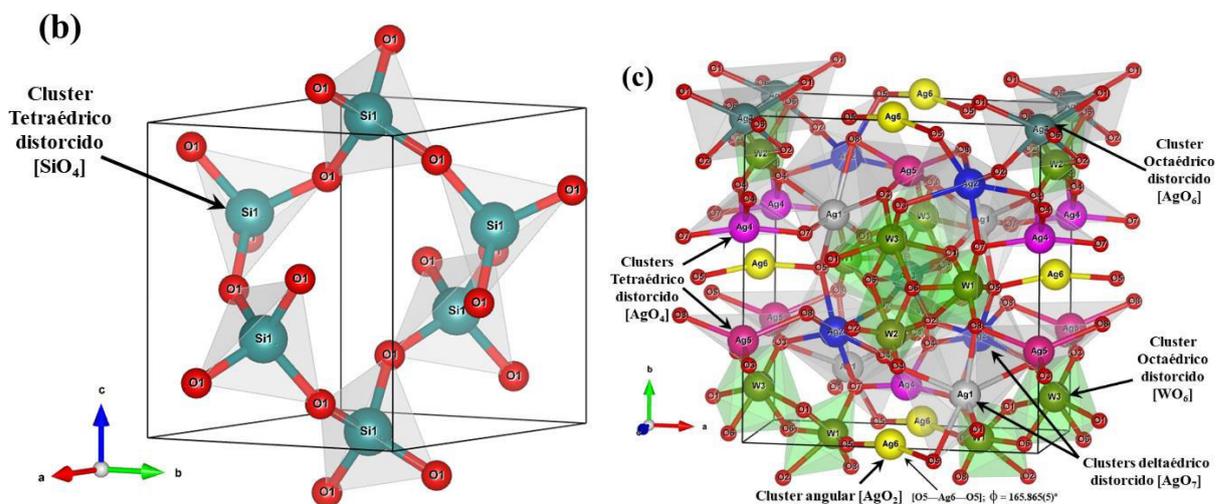


Figura 4.3. Representação esquemática das células unitárias e do poliedro de coordenação para todos os clusters, tais como (a) cristais de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$, (b) cristais de α -SiO₂ e (c) cristais de α -Ag₂WO₄.

As células unitárias apresentadas nas Figuras 4.3(a-c) foram modeladas através do sistema para o programa *Visualization for Electronic Structural Analysis* (VESTA) (versão 3.5.8 para a versão de 64 bits do Windows 11) [121, 122]. Na Figura 4.3(a) é observado a estrutura cristalina de $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_4O_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$, composta por células unitárias ortorrômbicas. Nessas células unitárias, temos a presença de algumas moléculas de água (H₂O) de duas formas: a primeira é atribuída às moléculas de H₂O coordenadas aos cátions formados pelos clusters octaédricos distorcidos [MgO₆]/[AlO₆] com o grupo de simetria (O_h) e a segunda está relacionada às moléculas de H₂O do tipo zeolítica presentes nos canais, que interage tanto com a molécula de H₂O coordenada aos clusters tetraédricos distorcidos [SiO₄] com o grupo de simetria (T_d). Além disso, temos a presença de alguns grupos hidroxilas (OH) ligados à estrutura da argila p-Pal no centro dos clusters octaédricos distorcidos [MgO₆]/[AlO₆] em boa concordância com a literatura [123, 124]. É possível observar com maior detalhe, que os átomos de Mg₂ e Al₂ estão localizados no mesmo sítio de ocupação atômica, com aproximadamente 33,1% referentes a átomos de Al₂ e 66,9% relativos a átomos de Mg₂. De acordo com vários trabalhos relatados na literatura [125, 126], na estrutura da argila Pal, há um consenso geral de que grupos OH e moléculas de H₂O fazem parte da coordenação. No entanto, as posições dos átomos de H não podem ser determinadas com precisão a partir dos dados de raios X em pó (método de refinamento de Rietveld), porque a eficiência de dispersão dos átomos de H é baixa para os raios X, mesmo utilizando difratômetros potentes. As posições

atômicas dos átomos de H só podem ser obtidas com maior precisão utilizando apenas análises de difração de nêutrons, mesmo que a amostra não seja muito cristalina, como é geralmente o caso das argilas e de alguns minerais [127]. Como pode ser ilustrado na Figura 4.3 (b), tem-se uma representação de uma estrutura romboédrica para a célula unitária α -SiO₂ com baixa fase de quartzo como um mineral de silicato, que é composto por vários poliedros interligados relacionados com clusters tetraédricos distorcidos [SiO₄] com o grupo de simetria (T_d) e ligações σ -sp³ [128]. Além disso, quando se observa esta rede tetragonal com mais detalhes ao longo do eixo x, é possível observar túneis ou canais tridimensionais que se formam através da ligação entre seis clusters tetraédricos distorcidos de [SiO₄]. A Figura 4.3(c) mostra a célula unitária ortorrômbica de α -Ag₂WO₄, onde todos os átomos de W (W1, W2 e W3) estão coordenados a seis átomos de O, formando assim clusters octaédricos distorcidos [WO₆] na rede com o grupo de simetria (O_h). As diferenças nos comprimentos e ângulos das ligações O-W-O podem levar a diferentes graus de distorção ou ordem-desordem intrínseca neste tipo de rede. Além disso, os átomos de Ag nestas células unitárias podem apresentar quatro tipos de coordenação de clusters. Os átomos de Ag1 e Ag2 estão coordenados a sete átomos de O, formando clusters deltaédricos distorcidos [AgO₇], que são poliedros bipiramidais pentagonais distorcidos com o grupo de simetria (D_{5h}). Os átomos de Ag3 estão ligados a seis átomos de O, que formam clusters octaédricos distorcidos [AgO₆] com o grupo de simetria (O_h). Os átomos de Ag4 e Ag5 estão coordenados a quatro átomos de O, formando clusters tetraédricos distorcidos [AgO₄] com o grupo de simetria (T_d). Além disso, observou-se que os átomos de Ag4 formam clusters tetraédricos distorcidos [AgO₄] com mais frequência do que os átomos de Ag5, enquanto os átomos de Ag6 se ligam a dois átomos de O para formar clusters angulares [AgO₂] com o grupo de simetria (C_{2v}) e um ângulo de ligação O-Ag-O de 165,865 (5) ° [129].

Nas Tabelas 4.1(a-c) apresentam-se os resultados numéricos dos dados de refinamento Rietveld com parâmetros de rede, posições atômicas e os parâmetros de melhor ajuste (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2 e S) que sugerem que os resultados de refinamento para a argila p-Pal e α -Ag₂WO₄ são muito confiáveis.

Tabela 4.1. (a): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$.

Átomos	Posições Wyckoff	Sítio	SOF	x	y	z	U_{iso}
Si1	8i	1	1.0	0.2669(8)	0.0913(4)	0.799(2)	0.02900
Si1	8i	1	1.0	0.1948(6)	0.1677(5)	0.322(2)	0.02900
Mg1	4f	2..	0.248	0	0.072(2)	0.5	0.13000
Al1	4f	2..	0.123	0	0.072(2)	0.5	0.13000
Mg2	4e	2..	0.669	0	0.173(1)	0	0.13000
Al2	4e	2..	0.331	0	0.173(1)	0	0.13000
Mg3	4h	m..	0.12	0.249(3)	0	0.250(9)	0.16000
Al3	4h	m..	0.06	0.249(3)	0	0.250(9)	0.16000
O1	4h	m..	1.0	0.070(2)	0	0.220(5)	0.03500
O2	8i	1	1.0	0.034(1)	0.0798(8)	0.788(3)	0.03500
O3	8i	1	1.0	0.0694(8)	0.172(1)	0.372(3)	0.03500
O4	8i	1	1.0	0.089(1)	0.255(1)	0.854(3)	0.03500
O5	4h	m..	1.0	0.262(2)	0	0.854(4)	0.03500
O6	4g	2.	1.0	0.25	0.25	0.385(5)	0.03500
O7	8i	1	1.0	0.270(1)	0.1162(9)	0.504(2)	0.03500
O8	8i	1	1.0	0.233(2)	0.126(1)	0.068(2)	0.03500
O9	8i	1	0.24	0.360(5)	0.153(4)	0.86(2)	0.03500
O10	4e	2..	1.21	0	0.441(2)	0	0.16000
O11	4f	2..	1.07	0	0.359(3)	0.5	0.16000
O12	8i	1	0.53	0.405(3)	0.031(3)	0.243(8)	0.16000

$a = 12.8587(2) \text{ \AA}$, $b = 17.9337(9) \text{ \AA}$, $c = 5.2748(2) \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $V = 1216.40(3) \text{ \AA}^3$; $d = 2.296 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$; $R_p = 10.423\%$; $R_{wp} = 13.467\%$; $R_{Bragg} = 10.351\%$; $\chi^2 = 3.9204$, and $S = 1.98$

Tabela 4.2. (b): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para microcristais de α -SiO₂.

Átomos	Posições Wyckoff	Sítio	x	y	z	<i>U</i> _{iso}
Si1	3a	.2.	0.47200	0	0.66670	0.0089
O1	6c	1	0.40800	0.26500	0.78600	0.0127

$a = 4.9533(3) \text{ \AA}$, $b = 4.9533(3) \text{ \AA}$, $c = 6.1732(3) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; $V = 131.17(1) \text{ \AA}^3$; $d = 2.2819 \text{ g/cm}^3$; $Z = 3$; $R_p = 10.423\%$; $R_{wp} = 13.467\%$; $R_{Bragg} = 10.351\%$; $\chi^2 = 3.9204$, and $S = 1.98$

Tabela 4.3. (c): Resultados do refinamento de Rietveld com parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e ocupação local calculados para microcristais de α -Ag₂WO₄.

Átomos	Posições Wyckoff	Sítio	x	y	z	<i>U</i> _{iso}
W1	4c	1	0.256916	0	0.496129	0.01499
W2	2b	..2	0	0.826517	0.500000	0.00466
W3	2b	..2	0	0.13940	0.500000	0.00831
Ag1	4c	1	0.767416	0.172622	0.99030	0.00611
Ag2	4c	1	0.235813	0.813218	0.00851	0.00119
Ag3	2a	..2	0	0.972517	0	0.00599
Ag4	2a	..2	0	0.656523	0	0.00102
Ag5	2a	..2	0	0.333816	0	0.00038
Ag6	2a	..2	0	0.504622	0.5	0.00430
O1	4c	1	0.32350	0.58570	0.21816	0.01890
O2	4c	1	0.39160	0.37616	0.21251	0.01810
O3	4c	1	0.44970	0.75721	0.78615	0.02340
O4	4c	1	0.45460	0.26550	0.78714	0.03650
O5	4c	1	0.17701	0.48510	0.21615	0.04020
O6	4c	1	0.41420	0.50015	0.86401	0.03220
O7	4c	1	0.18860	0.63480	0.84617	0.01450
O8	4c	1	0.19950	0.39180	0.86516	0.01280

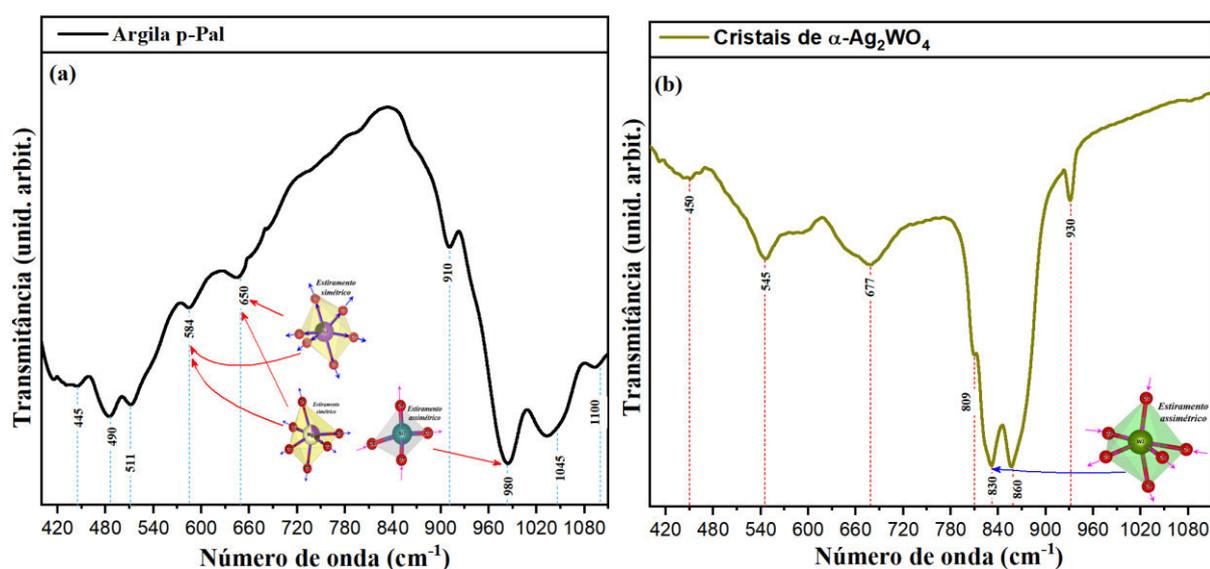
$a = 10.9199(26) \text{ \AA}$, $b = 12.0510(29) \text{ \AA}$, $c = 5.9116(14) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 777.9(5) \text{ \AA}^3$; $d = 7.9163 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$; $R_p = 10.23\%$; $R_{wp} = 10.467\%$; $R_{Bragg} = 6.881\%$; $\chi^2 = 4.483$, and $S = 2.11$

Em geral, a estrutura ortorrômbica para a fase $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ e a estrutura romboédrica para a fase α -SiO₂

apresentaram algumas pequenas variações nos parâmetros de rede, no volume da célula unitária e na densidade de difração do cristal, enquanto a estrutura ortorrômbica para a fase α - Ag_2WO_4 apresenta algumas pequenas variações nas posições atômicas dos átomos de O, enquanto o W e a Ag estão mais fixos nas suas respectivas posições dentro da estrutura. Neste caso, os átomos de O são capazes de induzir distorções em ambas as ligações O-Mg-O, O-Al-O e O-Si-O para cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ e cristais de α - SiO_2 , resultando em clusters octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]/[\text{MgO}_6]$ e clusters tetraédricos distorcidos $[\text{SiO}_4]$, como mostrado nas Figura 4.3(a,b). Além disso, para os cristais AWO, os átomos de O também são capazes de induzir distorções em ambas as ligações O-W-O e O-Ag-O, promovendo distorções em clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$, clusters angulares $[\text{AgO}_2]$, clusters tetraédricos $[\text{AgO}_4]$, clusters octaédricos $[\text{AgO}_6]$ e clusters deltaédricos $[\text{AgO}_7]$, como se mostra na Figura 4.3(a-c).

4.4 Análise IV-TF

A técnica de espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (IV-TF) foi utilizada para identificar os grupos característicos presentes nas amostras. O espectro IV-TF para a argila p-Pal, cristais de AWO e argila p-Pal/x% de cristais de AWO em diferentes concentrações de ($x = 4$ a 32%) é mostrado nas Figuras 4.4(a-c), respectivamente.



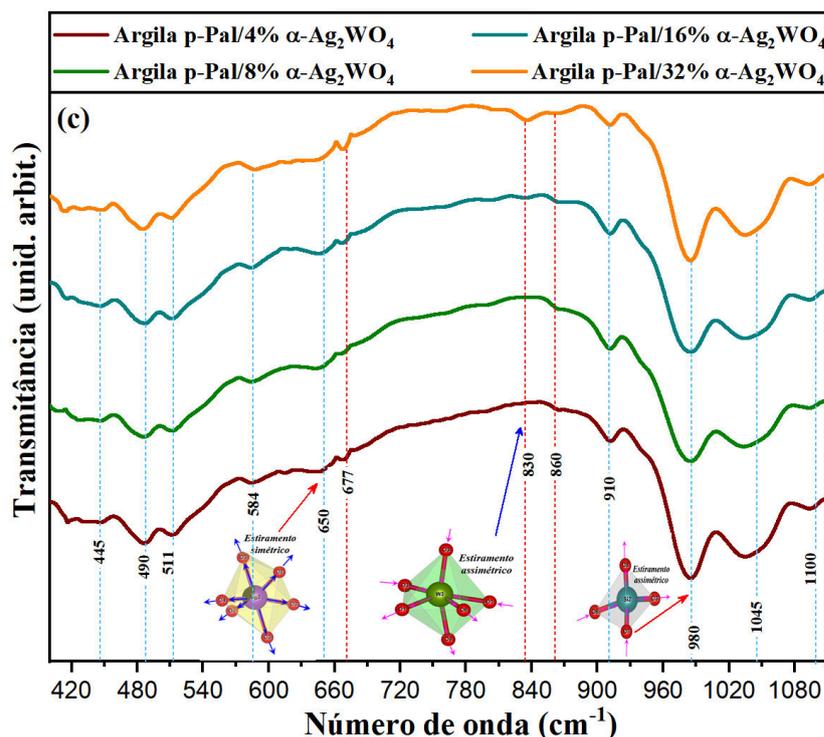


Figura 4.4. Espectros IV-TF de (a) argila p-Pal, (b) cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e (c) argila p-Pal/x% $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. As linhas verticais tracejadas (·) e (·) simbolizam as posições respectivas dos modos ativos no infravermelho. A inserção mostra os clusters octaédricos distorcidos $[\text{AlO}_6]/[\text{MgO}_6]$ com estiramento simétrico, os clusters octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$ com estiramento assimétrico e os clusters tetraédricos distorcidos $[\text{SiO}_4]$ com estiramento assimétrico.

Na Figura 4.4(a) pode-se observar bandas de absorção características da argila p-Pal, as regiões em 445 e 1045 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações $\leftarrow\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\rightarrow$ nos clusters tetraédricos distorcidos $[\text{SiO}_4]$ [130, 131, 132, 133], enquanto a absorção em 490 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento da ligação $\sphericalangle\text{O}\sphericalangle\text{Si}\sphericalangle\text{O}\sphericalangle$ [134, 135, 136]. As absorções nas regiões de 910, 980 e 1100 cm^{-1} estão associadas à vibração de estiramento assimétrico da ligação $\sphericalangle\text{O}\sphericalangle\text{Si}\sphericalangle\text{O}\sphericalangle$ [137, 138, 139, 140, 134, 141, 142] e a banda de absorção de IV em 511 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular de $\sphericalangle\text{O}\sphericalangle\text{Si}\sphericalangle\text{O}\sphericalangle$ [137]. As absorções IV correspondentes à vibração de estiramento simétrico das ligações metal-oxigênio em $\leftarrow\text{O}-\text{Al}-\text{O}\rightarrow$ e $\leftarrow\text{O}-\text{Mg}-\text{O}\rightarrow$ estão presentes em 584 e 650 cm^{-1} [139, 143, 142].

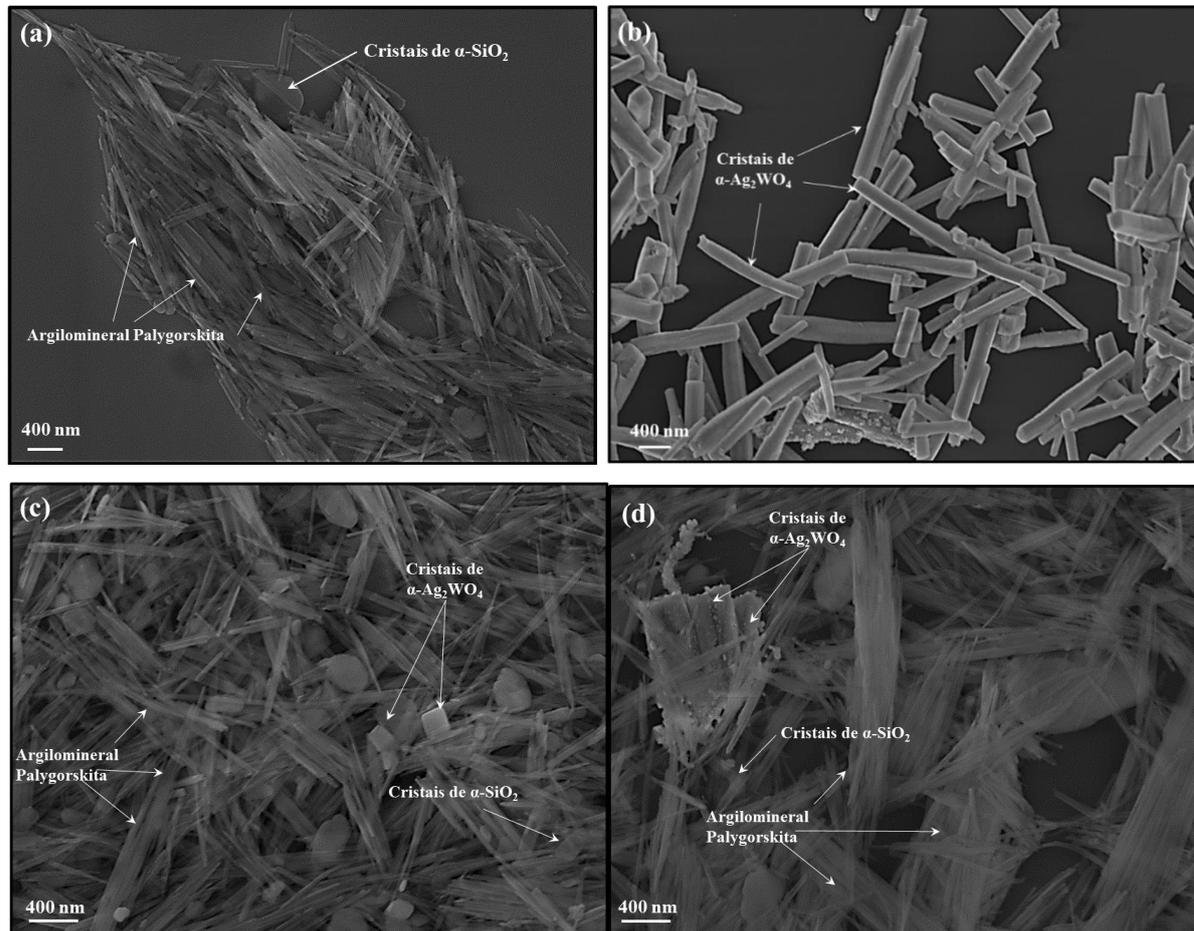
No espectro observado na Figura 4.4(b), é possível observar que as principais bandas de absorção dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram identificadas na região de 450, 809, 830, 860 e 930 cm^{-1} , associadas a vibrações de estiramento assimétrico das ligações $\sphericalangle\text{O}\sphericalangle\text{W}\sphericalangle\text{O}\sphericalangle$ presentes nos clusters de coordenação octaédricos $[\text{WO}_6]$ [108,

144, 145, 146, 147, 109, 148, 149, 150]. Também foi identificada outra banda de absorção na região de 677 cm^{-1} relacionada a vibrações de estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio presentes nas ligações O-W-O-W-O [147, 109]. Além disso, a banda de vibração de estiramento das ligações O-Ag-O foi identificada em 545 cm^{-1} [151].

O espectro para a argila p-Pal/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ mostrado na Figura 4.4(c) exibiu bandas de absorção características da argila p-Pal, sugerindo que não houve alteração na sua estrutura básica, bem como um aumento na intensidade de absorção das bandas características de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nas regiões 677 , 830 e 860 cm^{-1} , indicando que houve uma interação entre os cristais $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e a superfície da argila p-Pal.

4.5 Análise de imagens MEV-FEG

Os aspectos morfológicos e a forma média dos cristais foram analisados por meio de imagens MEV-FEG da argila p-Pal, dos cristais de AWO e dos cristais de argila p-Pal/x% de AWO com as concentrações de ($x = 4$ a 32%), conforme mostrado nas Figuras 4.5(a-f).



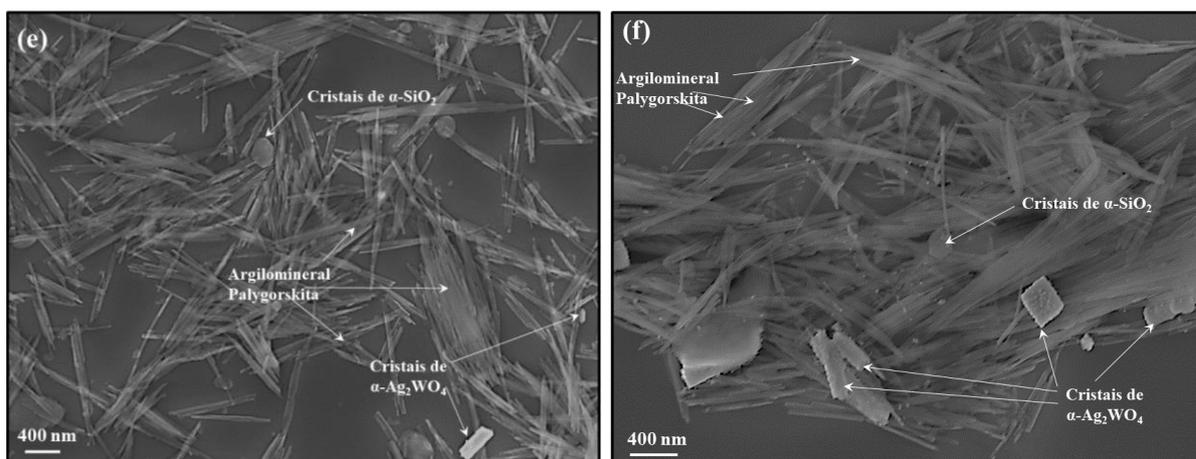
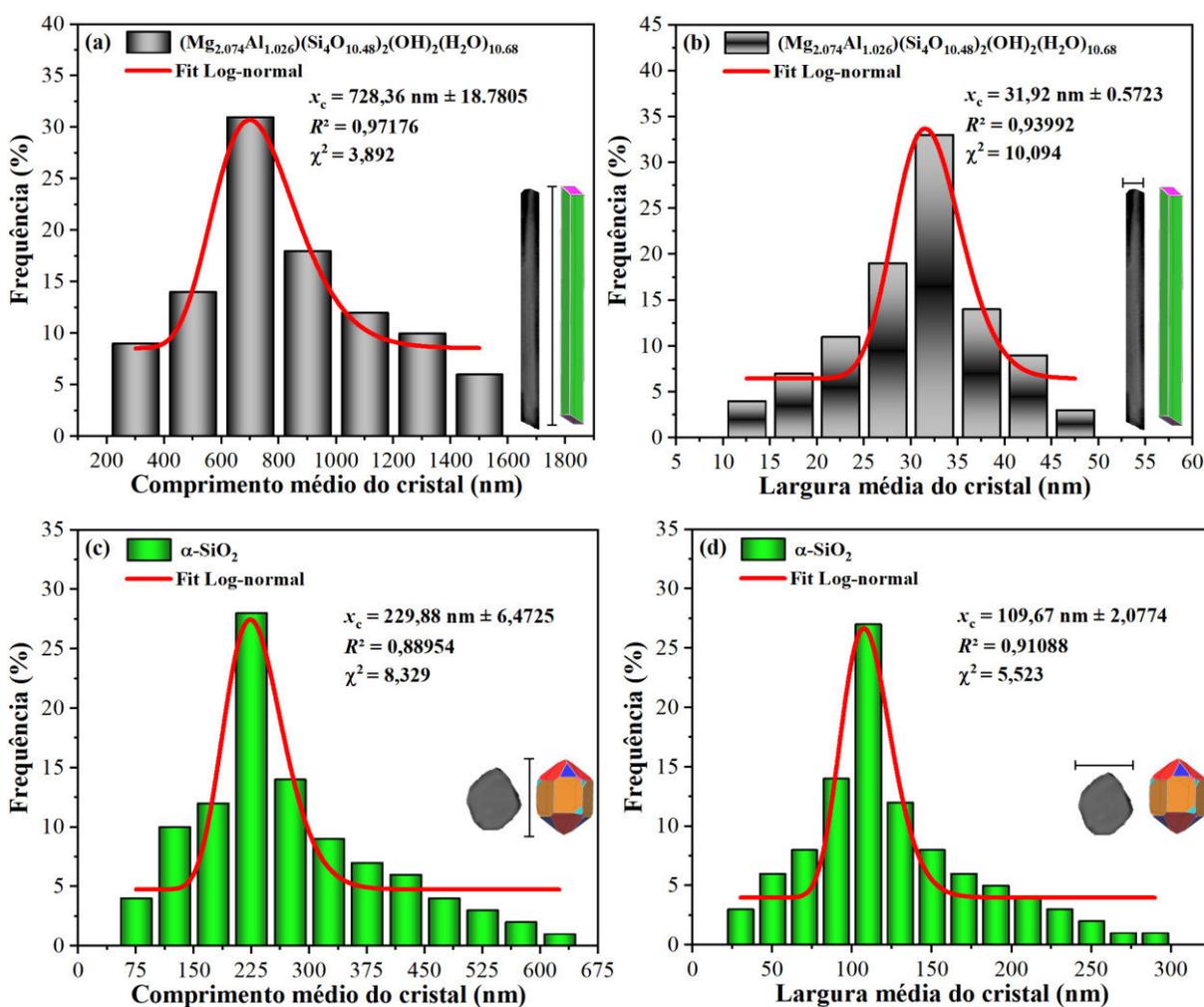


Figura 4.5. Imagens MEV-FEG de (a) argila p-Pal, (b) cristais de α - Ag_2WO_4 , (c) argila p-Pal/4% α - Ag_2WO_4 , (d) argila p-Pal/8% α - Ag_2WO_4 , (e) argila p-Pal/16% α - Ag_2WO_4 e (f) argila p-Pal/32% α - Ag_2WO_4 .

Em geral, a característica morfológica da argila p-Pal é comumente relatada na literatura como várias microfibras alongadas de uma dimensão [152, 153]. No entanto, devido à presença de impurezas cristalinas de densidade muito semelhante relacionadas ao α - SiO_2 , também temos a presença de cristais de α - SiO_2 com uma forma hexagonal de baixa dimensão [154, 155]. Toda a argila p-Pal exibe a presença de várias microfibras alongadas agregadas face a face, como mostra a Figura 4.5(a). Por outro lado, os cristais de α - Ag_2WO_4 podem ser observados pelas imagens MEV-FEG na Figura 4.5(b) como grandes barras hexagonais e retângulos paralelepípedicos. Por fim, os cristais de argila p-Pal/x% AWO com as concentrações ($x = 4$ a 32%) apresentadas nas Figuras 4.5(a-f) mostram a presença de três fases cristalinas, cada uma com a sua morfologia específica, como microfibras alongadas para $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ relacionados ao mineral Palygorskita, como cristais hexagonais de baixa dimensão relacionados ao mineral quartzo baixo, e como duas formas com haste hexagonal e paralelepípedo retangular para o α - Ag_2WO_4 [108, 47]. Desta forma, podemos observar claramente a predominância de microfibras alongadas, uma vez que o nosso método de impregnação com 32% de AWO promove uma forma irregular quadrada e quase em forma de bastão para os cristais de AWO na superfície da argila p-Pal. Além disso, é possível observar a evolução do comportamento morfológico e da forma para as amostras argila p-Pal/x% de cristais de AWO em diferentes concentrações de ($x = 4, 8, 16$ e 32%).

4.6 Análise do tamanho médio e da distribuição do tamanho dos cristais (comprimento e largura)

Neste trabalho, as imagens MEV-FEG também foram muito importantes e fundamentais para avaliar o tamanho médio e a distribuição do tamanho dos cristais (comprimento e largura) por meio da contagem de 100 cristais com um bom contorno de superfície para garantir a autenticidade da resposta estatística (x_c , SD_{\pm} , F^2 e χ^2), como mostrado nas Figuras 4.6(a-f).



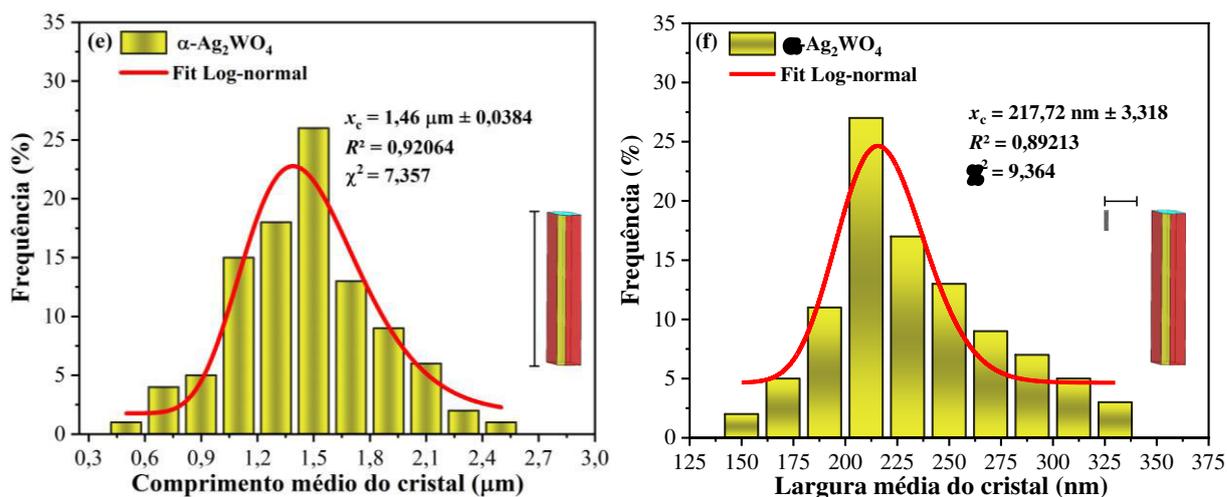


Figura 4.6. Distribuição média do comprimento e da largura de (a,b) argila p-Pal para microfibras alongadas de cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$, (c,d) argila p-Pal para cristais hexagonais de $\alpha\text{-SiO}_2$ e (e,f) microcristais hexagonais alongados em forma de bastão de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Como pode ser observado na Figura 4.6(a), a argila p-Pal exibe a presença de duas formas de cristais; a grande maioria está relacionada a microfibras alongadas atribuídas à fase $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$, que exibiram uma distribuição de tamanho médio (comprimento) na faixa de 300 nm (em escala submicro) a 1,5 μm (em escala micro), com um tamanho médio de aproximadamente 728,36 nm ($SD \pm 18,7805$ nm). Além disso, estes cristais apresentaram uma distribuição de tamanho médio (largura) na gama de 12,5 a 47,5 nm (à escala nanométrica), com um tamanho médio de aproximadamente 31,92 nm ($SD \pm 0,5723$ nm) (ver Figuras 4.6(a,b) e Inserção). No entanto, na Figura 4.6(c), a argila p-Pal exibe a presença de uma quantidade minoritária de cristais com forma hexagonal relacionada à fase $\alpha\text{-SiO}_2$, que apresentou uma distribuição de tamanho médio (comprimento) na faixa de 75 nm a 625 nm (em escala submicro), com um tamanho médio de aproximadamente 229,88 nm ($SD \pm 6,4725$ nm). Em comparação, estes cristais de $\alpha\text{-SiO}_2$ apresentaram uma distribuição de tamanho médio (largura) na gama de 30 nm (à escala nanométrica) a 290 nm (à escala submicrométrica), com um tamanho médio de cerca de 109,67 nm ($SD \pm 2,0774$ nm) (Figuras 4.6(c,d) e Inserção). Finalmente, os microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ alongados em forma de bastão hexagonal apresentaram uma distribuição de tamanho médio (comprimento) na faixa de 500 nm (em escala submicro) a 2,5 μm (em escala micro), com um tamanho médio de aproximadamente 1,46 μm ($SD \pm 0,0384$ μm), como mostrado na Figura 4.6(e). Além disso, esses microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentaram uma distribuição de tamanho

médio (largura) na faixa de 150 nm a 330 nm (em escala submicro), com um tamanho médio de aproximadamente 217,72 nm ($SD \pm 3,3180$ nm) (Figuras 4.6 (e,f) e Inserção).

4.7 Análise dos espectros UV-Vis

Os estudos ópticos foram realizados através de medições de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis para obter a energia do intervalo de banda (E_{gap}) dos materiais, tais como óxidos complexos, utilizando as equações propostas por Kubelka e Munk em 1931 [156]. Esta metodologia baseia-se na transformação das medições da reflectância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão. A equação de Kubelka-Munk para qualquer comprimento de onda é descrita na equação (4):

$$F(R_{\infty}) = K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad (4)$$

em que $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk ou a reflectância absoluta da amostra. Neste caso, o sulfato de bário (BaSO_4) foi a amostra padrão nas medições de reflectância. $R_{\infty} = R_{\text{Sample}}/R_{\text{BaSO}_4}$ (R_{∞} é a reflectância quando a amostra tem espessura infinita), K é o coeficiente de absorção molar e S é o coeficiente de dispersão. Numa estrutura de banda parabólica, o intervalo de banda óptica e o coeficiente de absorção dos materiais podem ser calculados pela seguinte equação (5):

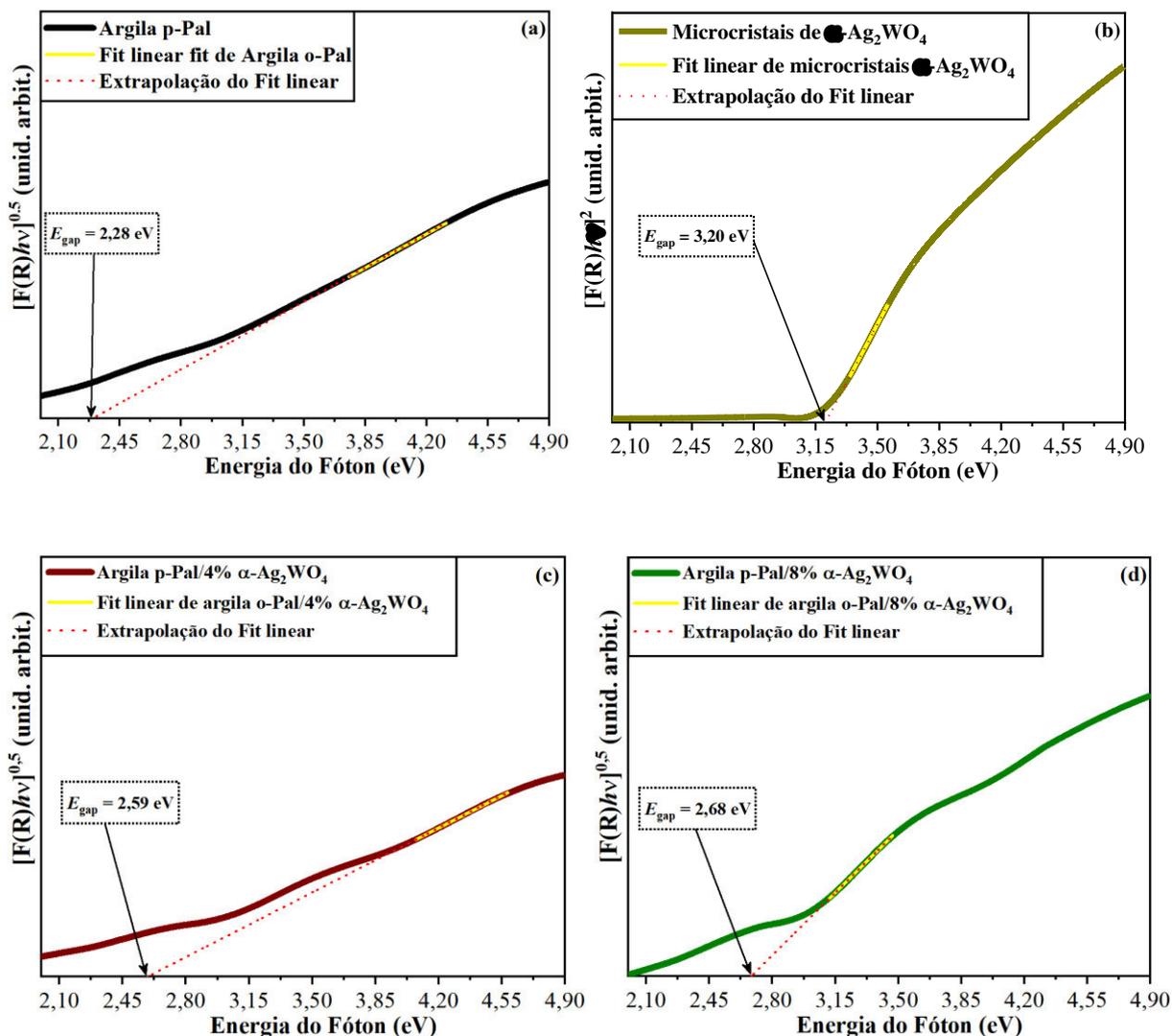
$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = C_1(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (5)$$

em que α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o intervalo de banda óptica e γ é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas ($\gamma = 1/2$ para uma transição direta e $\gamma = 2$ para uma transição indireta). Por fim, utilizando a função descrita na equação (4) e com o termo $K = 2\alpha$ e C_2 como constante de proporcionalidade, obtivemos a função de Kubelka-Munk modificada, como indicado na equação (6).

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma} = C_2(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (6)$$

Portanto, ao determinar o valor de $F(R_{\infty})$ a partir da equação (6), foi plotado um gráfico de $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$ [108; 157]. De acordo com a literatura, o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ exibe um espectro de absorção óptica governado por transições eletrônicas diretas entre as bandas de valência e de condução [105], enquanto a argila p-Pal exibe

transições eletrônicas indiretas [158]. Com base nessas informações, o valor de E_{gap} dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi calculado usando $\gamma = 1/2$, enquanto para o valor de E_{gap} da argila p-Pal foi usado $\gamma = 2$, assim como para os microcristais de argila p-Pal/x% $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na equação (6). Os valores de energia de *band gap* são mostrados nas Figuras 4.7(a-f).



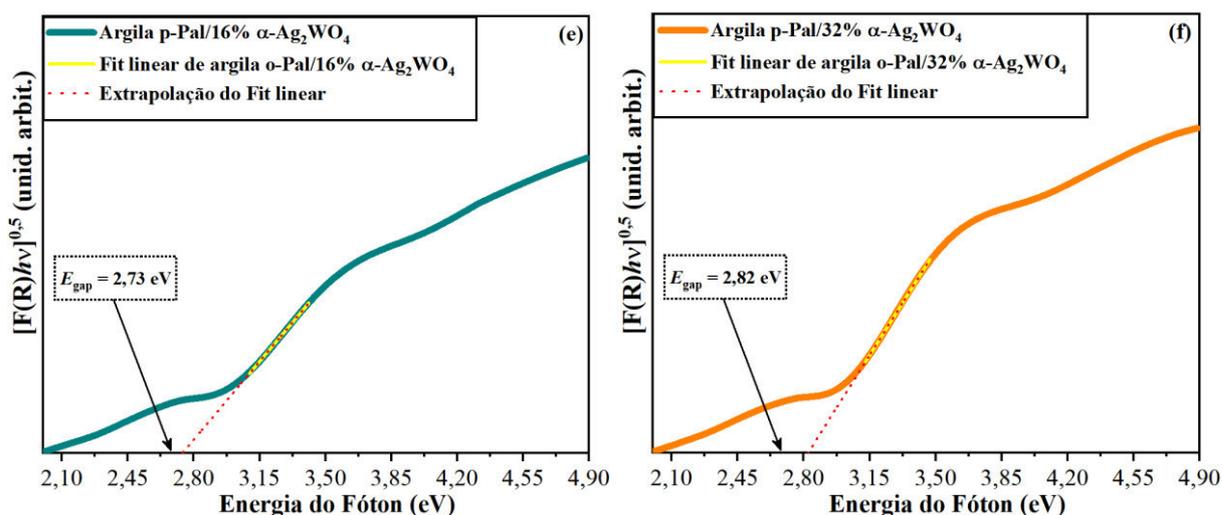


Figura 4.7. Espectros UV-Vis de (a) argila p-Pal, (b) microcristais de α -Ag₂WO₄ e (c-f) argila p-Pal/x% α -Ag₂WO₄ com x de 4 a 32%, respectivamente.

Como se pode observar na Figura 4.7(a), a argila p-Pal apresenta um valor de *band gap* de cerca de ($E_{gap} \approx 2,28$ eV). Este valor pode estar associado à contribuição de níveis de energia na gama do intervalo de bandas resultantes da soma de defeitos das duas fases existentes na argila p-Pal, como se pode ver nos padrões de DRX da Figura 4.1(a). O espectro UV-Vis dos cristais de α -Ag₂WO₄ na Figura 4.7(b) mostra um valor de *band gap* de cerca de ($E_{gap} \approx 3,20$ eV). Este valor está de acordo com a literatura [159] e está associado à formação de níveis intermediários entre as bandas de valência e de condução resultantes de defeitos estruturais. Enquanto nos espectros UV-Vis apresentados nas Figuras 4.7(c-f) para a argila p-Pal com aumento de x%massa ($x = 4\%$ a 32%) os microcristais de AWO mostram um aumento de 2,59 para 2,82 eV, em comparação com o valor do *band gap* dos materiais isolados, indicando uma interação sinérgica entre os níveis de energia de ambos os materiais, associada ao efeito de interação dos cristais de AWO na superfície da argila p-Pal, confirmando o resultado apresentado anteriormente no espectro IV-TF na Figura 4.4, sugerindo uma possível interação estrutural para algumas ligações químicas na superfície do cristal.

4.8 Análise dos espectros de emissão FL

A Figura 4.8 mostra os espectros de FL para argila p-Pal, cristais de α -Ag₂WO₄ e cristais de argila p-Pal/x% α -Ag₂WO₄ com ($x = 4, 8, 16$ e 32%).

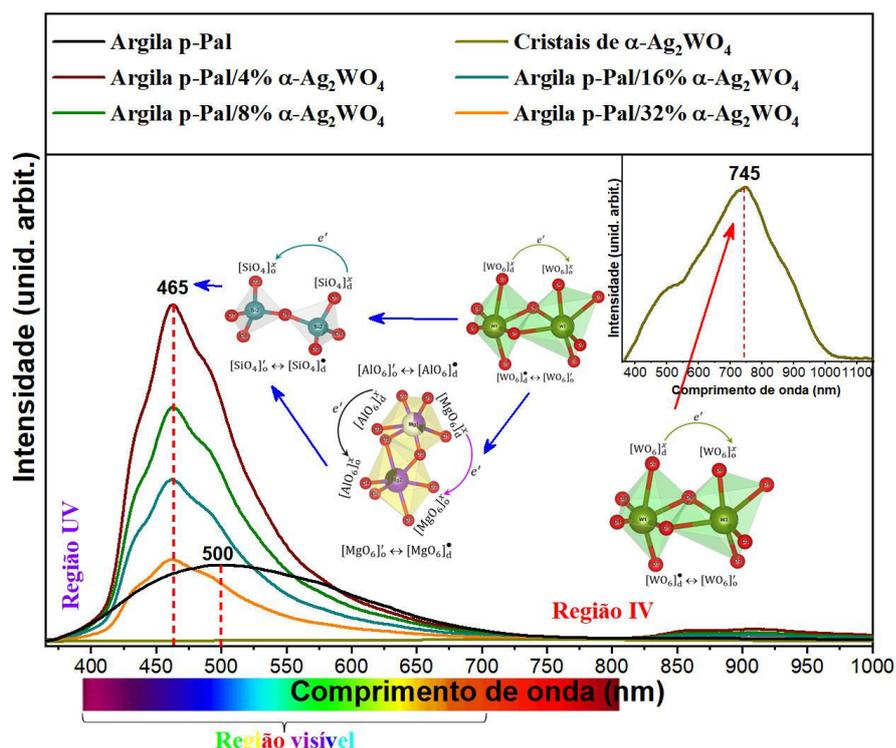


Figura 4.8. Espectros de FL da argila p-Pal, microcristais de α -Ag₂WO₄ e argila p-Pal/x% α -Ag₂WO₄ com x de 4 a 32%. A inserção mostra a emissão de FL dos cristais de α -Ag₂WO₄.

Como se pode observar na Figura 4.8, os espectros de emissão FL são obtidos quando os microcristais de argila p-Pal/ α -Ag₂WO₄ emitem energia absorvida de fótons ($h\nu$), que excita os elétrons (e^-) na banda de valência (BV) sendo promovidos a estados de energia mais elevados na banda de condução (BC). Estes e^- excitados podem então reemitir fótons ($h\nu'$) quando retornam da BC para o estado de menor energia na BV. Além disso, os espectros FL em um grande intervalo mostram a intensidade da luz emitida em vários comprimentos de onda ou níveis de energia. Os espectros de emissão FL fornecem informações sobre as propriedades eletrônicas dos microcristais de argila p-Pal/ α -Ag₂WO₄ em estudo, tais como a sua estrutura de bandas de energia e as transições eletrônicas que estão ocorrendo. Em geral, as medições de emissão FL fornecem informações importantes sobre defeitos estruturais na rede cristalina. O comportamento dos espectros de emissão FL está associado a processos de transições eletrônicas, que correspondem à eficiência de separação de e^- e buracos (h^+) fotoinduzidos; comumente, a taxa de recombinação de $e^- \leftrightarrow h^+$ fotoexcitado pode ser inferida a partir da intensidade de emissão FL; quanto menor a intensidade de emissão FL, menor a taxa de recombinação de $e^- \leftrightarrow h^+$ fotoexcitado, e vice-versa [160, 161]. Na Figura 4.8, é apresentada uma menor

intensidade de FL para os microcristais de AWO, o que possivelmente está associado à baixa taxa de recombinação do par $e' \leftrightarrow h^*$ gerado na transição eletrônica entre a BV, composta principalmente por orbitais $2p$ dos átomos de O e orbitais $4d$ dos átomos de Ag, e a BC, formada principalmente por orbitais $5d$ dos átomos de tungstênio, bem como à contribuição dos níveis intermediários entre a BV e a BC [162]. Como visto na Figura 4.8, os microcristais de AWO apresentaram um baixo pico de emissão de FL em $\lambda_{\max} \approx 745$ nm na região do vermelho, o que está diretamente relacionado à densidade eletrônica gerada pela vacância de O nos clusters $[AgO_y]$ ($y = 2, 4, 6$ e 7) que pode se recombinar com a vacância de Ag resultando em mudanças nessas emissões. Essas alterações levam à formação de níveis de energia menos energéticos próximos às bandas de valência e de condução do semicondutor [163, 164]. No entanto, a argila p-Pal exibe uma emissão FL a 500 nm, correspondente à região verde resultante de transições eletrônicas entre as duas fases cristalinas presentes na amostra, os microcristais de p-Pal/x% AWO mostram um deslocamento para a região azul, com emissão a $\lambda_{\max} \approx 465$ nm. Além disso, todos os processos possíveis de transições eletrônicas entre os clusters para os microcristais de p-Pal/x% AWO são ilustrados na Figura 4.8. Finalmente, para as outras amostras, é possível observar uma diminuição da intensidade da emissão FL, proporcional à % de microcristais de AWO adicionados à superfície dos cristais de p-Pal, indicando que a taxa de recombinação dos pares $e' \leftrightarrow h^*$ diminui com a maior proporcionalidade dos microcristais de AWO.

4.9 Avaliação da atividade antibacteriana

Os resultados da atividade antibacteriana indicam que, com a adição de microcristais de AWO à argila p-Pal, há um aumento do potencial antibacteriano dos compósitos. Na argila p-Pal não foi possível determinar a CIM para *S. aureus* e *E. coli* nas concentrações testadas, sendo 1024 $\mu\text{g/mL}$ a maior concentração. Além disso, os microcristais de argila p-Pal/4% AWO e argila p-Pal/8% AWO têm valores de CIM para *E. coli* (1024 $\mu\text{g/mL}$), enquanto os microcristais de argila p-Pal/16% AWO têm valores de CIM para *S. aureus* e *E. coli* de 1024 $\mu\text{g/mL}$ e 512 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente. Entre os microcristais de argila p-Pal/x% AWO, o material com argila p-Pal/32% de microcristais de AWO foi o que apresentou os melhores valores de CIM, com uma CIM para *S. aureus* de 512 $\mu\text{g/mL}$ e 256 $\mu\text{g/mL}$ para *E. coli*. Em geral, os microcristais de

AWO têm um valor de CIM mais baixo para ambas as bactérias do que as outras amostras, sendo 128 µg/mL para *S. aureus* e 64 µg/mL para *E. coli*.

De acordo com Nobre e colaboradores em 2019 [46], o valor da CIM inferior a 100 µg/mL é considerado uma boa atividade antimicrobiana, entre 100 e 500 µg/mL é moderadamente ativo, entre 500 e 1000 µg/mL é pouco ativo e o valor da CIM superior a 1000 µg/mL é praticamente inativo. Podemos, portanto, classificar os microcristais de AWO como um excelente agente antimicrobiano contra *E. coli* e moderadamente ativo contra *S. aureus*, enquanto os microcristais de argila p-Pal/32% AWO são considerados moderadamente ativos contra *E. coli* e pouco ativos contra *S. aureus*. Com exceção dos microcristais de argila p-Pal/16% AWO, que mostraram uma baixa atividade contra *E. coli*, as outras amostras foram consideradas praticamente inativas. Em geral, as amostras mostraram um melhor potencial antibacteriano contra a bactéria Gram-negativa *E. coli*. Os valores de CIM obtidos durante a análise microbiológica são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.4. Valores de CIM obtidos em ensaios antibacterianos.

Amostras	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
	ATCC 29213	ATCC 25922
	CIM (µg/mL)	CIM (µg/mL)
Argila p-Pal	>1024	>1024
AWO	128	64
Argila p-Pal/4% AWO	>1024	1024
Argila p-Pal/8% AWO	>1024	1024
Argila p-Pal/16% AWO	1024	512
Argila p-Pal/32% AWO	512	256

Em meio aquoso, os microcristais de AWO, bem como os cristais de argila p-Pal/AWO provocam a produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) que causam a morte das bactérias [165]. As ERO têm uma afinidade pelos grupos tiol, onde podem inibir diretamente a atividade de enzimas específicas, causando efeitos nocivos no metabolismo e na fisiologia da célula [148, 166, 167]. Assim, a inibição mais significativa do crescimento que ocorreu com a bactéria *E. coli* está associada às características morfológicas e fisiológicas da classe das bactérias gram-negativas. A destruição da parede celular com os microcristais de AWO ocorre por interação física, uma vez que as bactérias gram-negativas não possuem uma camada espessa de

peptidoglicano. Outro fator potencial para a suscetibilidade das bactérias gram-negativas aos microcristais de AWO pode dever-se ao seu lipopolissacarídeo de carga negativa. A geração de ERO pelos microcristais de AWO de superfície carregada positivamente, devido aos clusters angulares de $[AgO_2]$ e na heterojunção possuírem maior afinidade com moléculas carregadas negativamente, faz com que as bactérias interajam à superfície de densidade eletrônica positiva dos microcristais de AWO, favorecendo a oxidação e rompendo as cadeias carbônicas presentes na membrana bacteriana [46, 168, 169]. Assim, à medida que aumenta a proporção dos cristais de AWO na superfície da argila p-Pal conseqüentemente há um aumento na atividade antibacteriana do material.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Obteve-se a argila p-Pal pela primeira vez na literatura a partir da purificação da argila Pal natural através da dispersão em água destilada, decantação e peneiração. Ao mesmo tempo, os microcristais de AWO foram sintetizados por via sonoquímica e os microcristais de argila p-Pal/x%AWO foram preparados pelo método de impregnação. Os padrões de DRX e os dados de refinamento Rietveld confirmam que a argila p-Pal apresentou duas fases, uma majoritária (90,78%) relacionada com cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$ com estrutura ortorrômbica, e outra minoritária (9,22%) atribuída a cristais de $\alpha\text{-SiO}_2$ com estrutura romboédrica. Ao mesmo tempo, os microcristais de AWO são puros e monofásicos (100%) com estrutura ortorrômbica. Além disso, os sistemas de óxidos complexos atribuídos a microcristais de argila p-Pal/x%AWO com x de 4 a 32% diminuem a intensidade dos picos DRX da argila p-Pal com o aumento de x%massa de microcristais AWO. O espectro de IV-TF mostrou as bandas de absorção características da argila p-Pal relacionadas com vibrações de estiramento assimétricas/simétricas de duas estruturas em ligações (O-Al-O)/(O-Mg-O)/(O-Si-O)/(H-O), enquanto os espectros de IV-TF dos cristais AWO mostram os modos ativos de IR das vibrações de estiramento assimétricas/simétricas com elevadas distorções nas ligações (O-W-O)/(O-Ag-O) e forças de interação entre clusters octaédricos distorcidos $[\text{WO}_6]$ e clusters $[\text{AgO}_y]$ ($y = 7, 6, 4$ e 2). Os sistemas de óxidos complexos atribuídos a microcristais de argila p-Pal/x%AWO exibiram bandas de absorção de ambos os materiais, indicando que houve a ocorrência de uma possível interação entre os cristais de AWO com a superfície da argila p-Pal. Todas as amostras apresentaram valores de E_{gap} de 2,28 a 3,20 eV, que podem ser facilmente ativados por $\lambda_{\text{max}} \approx 325$ nm para emissão intensa de FL à temperatura ambiente. As imagens MEV-FEG mostram a presença de várias microfibras alongadas em cristais de $(\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026})(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.68}$, enquanto os cristais de $\alpha\text{-SiO}_2$ têm uma forma hexagonal. Além disso, os microcristais de p-Pal argila/x%AWO exibiram três tipos de forma de cristal, com predominância de

microfibras alongadas, uma vez que nosso método de impregnação com 32wt.% promove um quadrado de forma irregular para os microcristais de AWO na superfície da argila p-Pal. Por fim, os microcristais de AWO puro apresentaram um bom desempenho contra as bactérias gram-negativas (*Escherichia coli*) e gram-positivas (*Staphylococcus aureus*), enquanto os microcristais de argila p-Pal/x%AWO apresentaram apenas uma boa resposta contra a bactéria *E. Coli*.

REFERÊNCIAS

1. CHEN, Z. et al. Adsorption of antibiotic, heavy metal and antibiotic plasmid by a wet-state silicon-rich biochar/ferrhydrite composite to inhibit antibiotic resistance gene proliferation/transformation. **Chemosphere**, v. 324, p. 138356, 2023.
2. LIU, L. et al. Mitigation of environmental pollution by genetically engineered bacteria—Current challenges and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 667, p. 444-454, 2019.
3. MÉNDEZ, E. et al. Emerging pollutant treatments in wastewater: Cases of antibiotics and hormones. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 52, p. 235–253, 2017.
4. SINGH, J. *et al.* Probing structural, optical and magnetic properties of Sm-doped ZnO nanomaterials via experimental and DFT approach: Enhanced photocatalytic degradation and antibacterial performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 668, p. 131470, 2023.
5. FU, Y. et al. Effects of heavy metals and antibiotics on antibiotic resistance genes and microbial communities in soil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, p. 418-427, 2023.
6. WANG, J. et al. Risk control of antibiotics, antibiotic resistance genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB) during sewage sludge treatment and disposal: A review. **Science of the Total Environment**, v. 877, p. 162772, 2023.
7. DEY, D., CHOWDHURY, S., SEM, R. Insight into recent advances on nanotechnology-mediated removal of antibiotic resistant bacteria and genes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103535, 2023.
8. HAMOUDA, H.I. et al. Novel nanoblades of graphene oxide decorated with zinc oxide nanocomposite as a powerful anti-microbial active weapon. **Synthetic Metals**, v. 296, p. 117349, 2023.
9. LIU, J. et al. A study on improving the antibacterial properties of palygorskite by using cobalt-doped zinc oxide nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 209, p. 106112, 2021.
10. OMRAN, B., BAEK, K.H. Graphene-derived antibacterial nanocomposites for water disinfection: Current and future perspectives. **Environmental Pollution**, v. 298, p. 118836, 2022.
11. HAENNI, M. et al. Environmental contamination in a high-income country (France) by antibiotics, antibiotic-resistant bacteria, and antibiotic resistance genes: Status and possible causes. **Environment International**, v. 159, p. 107047, 2022.

12. FAN, W. et al. Bactericidal efficiency and photochemical mechanisms of micro/nano bubble–enhanced visible light photocatalytic water disinfection. **Water Research**, v. 203, p. 117531, 2021.
13. MOREIRA, M.D.D. et al. Study of the bactericidal properties of ZnO/Ag⁰ nanoparticles in the treatment of raw sewage effluents. **International Journal of Ceramic Engineering & Science**, v. 5, p. 10173, 2023.
14. CRUCES, E. et al. Copper/Silver Bimetallic Nanoparticles Supported on Aluminosilicate Geomaterials as Antibacterial Agents. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, p. 1472–1483, 2022.
15. HOSSAIN, S.I. et al. Preparation of Laser-Ablated Ag Nanoparticle–MMT Clay-Based Beeswax Antibiofilm Coating. **Antibiotics**, v. 12, p. 194, 2023.
16. AREFIN, N. et al. Printing and patterning of clay-based nanocomposites for healthcare and sustainable applications. **MRS Communications**, v. 13, p. 1–14, 2023.
17. HAMBALI, H.U. et al. Zeolite and clay based catalysts for CO₂ reforming of methane to syngas: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 30759–30787, 2022.
18. NEVES, H.S.C., et al. Ion exchange and adsorption of cadmium from aqueous media in sodium-modified expanded vermiculite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 79903–79919, 2022.
19. YANG, F., WANG, A. Recent researches on antimicrobial nanocomposite and hybrid materials based on sepiolite and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 219, p. 106454, 2022.
20. LIMA, A.E.B. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158731, 2021.
21. MAVRIKOS, A. et al. Interactions among TiO₂ and palygorskite revealed: Boost for stability of well-known photocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 117678, 2021.
22. MAVRIKOS, A. et al. Synthesis of Zn/Cu metal ion modified natural palygorskite clay – TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic outdoor and indoor air purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 423, p. 113568, 2022.
23. ARAÚJO, C.M. et al. Cashew-gum-based silver nanoparticles and palygorskite as green nanocomposites for antibacterial applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 115, p. 110927, 2020.
24. HAN, S. et al. A Convenient Ultraviolet Irradiation Technique for Synthesis of Antibacterial Ag-Pal Nanocomposite. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, 2016.

25. ROSENDO, F.R.G.V. et al. Antimicrobial efficacy of building material based on ZnO/palygorskite against Gram-negative and Gram-positive bacteria. **Applied Clay Science**, v. 188, p. 105499, 2020.
26. ZHAO, D., ZHOU, J., LIU, N. Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 161-170, 2006.
27. RAGAVENDRAN, C. et al. Eco-friendly approach for ZnO nanoparticles synthesis and evaluation of its possible antimicrobial, larvicidal and photocatalytic applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 36, p. 00597, 2023.
28. DERAKHSHANI, E., ASRI, M., NAGHIZADEH, A. Plant-Based Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Berberis vulgaris Leaf Extract: an Update on Their Applications in Antibacterial Activity. **BioNanoScience**, v. 13, p. 212-218, 2023.
29. PREMANATHAN, M. et al. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 7, p. 184-192, 2011.
30. ZANGANEH, S. et al. Iron oxide nanoparticles inhibit tumour growth by inducing pro-inflammatory macrophage polarization in tumour tissues. **Nature Nanotechnology**, v. 11, p. 986-994, 2016.
31. BAO, S. et al. One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 120914, 2020.
32. CHEN, W. et al. Direct Z-scheme 1D/2D WO_{2.72}/ZnIn₂S₄ hybrid photocatalysts with highly-efficient visible-light-driven photodegradation towards tetracycline hydrochloride removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121308, 2020.
33. SANG, Y. et al. Facile one-pot synthesis of novel hierarchical Bi₂O₃/Bi₂S₃ nanoflower photocatalyst with intrinsic p-n junction for efficient photocatalytic removals of RhB and Cr(VI). **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 120942, 2020.
34. ALDEEN, T.S., MOHAMED, H.E.A., MAAZA, M. ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, p. 110313, 2022.
35. GUAN, G. et al. Antibacterial properties and mechanism of biopolymer-based films functionalized by CuO/ZnO nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123542, 2021.
36. KANNAN, K. et al. Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped mixed metal oxide nanohybrids for photocatalytic and antibacterial applications. **Nano Express**, v. 2, p. 010014, 2021.
37. BILAL, S. et al. An insect acetylcholinesterase biosensor utilizing WO₃/g-C₃N₄ nanocomposite modified pencil graphite electrode for phosmet detection in stored grains. **Food Chemistry**, v. 346, p. 128894, 2021.

38. ZHOU, Z. et al. A universal SERS-label immunoassay for pathogen bacteria detection based on $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ -aptamer separation and antibody-protein A orientation recognition. **Analytica Chimica Acta**, v. 1160, p. 338421, 2021.
39. QIAN, X. et al. Outstanding Properties and Performance of $\text{CaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ for Solar-Driven Thermochemical Hydrogen Production. **Matter**, v. 4, p. 688-708, 2021.
40. ZHENG, Y. et al. Controlled Synthesis of $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$ for Efficient Photothermal Catalytic Conversion of CO_2 and H_2O . **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, p. 1754-1761, 2021.
41. SIMCHI, A. et al. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 7, p. 22-39, 2011.
42. WU, J. et al. Preparation and characterization of $\text{GO}/\text{ZnO}/\text{Ag}$ nanocomposites and their synergistic antibacterial effect on *Streptococcus mutans*. **AIP Advances**, v. 13, p. 035313, 2023.
43. AMINA, M. et al. Low temperature synthesis of Manganese tungstate nanoflowers with antibacterial potential: Future material for water purification. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 3169-3174, 2016.
44. HE, H., LUO, Z., YU, C. Embellish zinc tungstate nanorods with silver chloride nanoparticles for enhanced photocatalytic, antibacterial and antifouling performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 613, p. 126099, 2021.
45. ZINATLOO-AJABSHIR, S. et al. Sonochemical synthesis and characterization of silver tungstate nanostructures as visible-light-driven photocatalyst for waste-water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117062, 2020.
46. NOBRE, F.X. et al. Antimicrobial properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ rod-like microcrystals synthesized by sonochemistry and sonochemistry followed by hydrothermal conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, p. 104620, 2019.
47. DA SILVA, L.F. et al. Acetone gas sensor based on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 186-190, 2016.
48. DUTTA, D. P. et al. High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag_2WO_4 nanorods. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, p. 5724–5732, 2014.
49. MACEDO, N.G. et al. Tailoring the Bactericidal Activity of Ag Nanoparticles/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ Composite Induced by Electron Beam and Femtosecond Laser Irradiation: Integration of Experiment and Computational Modeling. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, p. 824-837, 2019.
50. ROCA, R.A. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ crystals: combining experimental data and theoretical insights. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4091-4107, 2015.

51. ALVAREZ-ROCA, R. et al. Selective Synthesis of α -, β -, and γ -Ag₂WO₄ Polymorphs: Promising Platforms for Photocatalytic and Antibacterial Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 60, p. 1062-1079, 2021.
52. ESSERT, S. M. et al. Persistence of MRSA and ESBL-producing *E. coli* and *K. oxytoca* in river water. **Hygiene and Environmental Health Advances**, v. 7, p. 100072, 1 set. 2023.
53. OKAFOR, J. U.; NWODO, U. U. Antibioqram Profile and Detection of Resistance Genes in Pseudomonas aeruginosa Recovered from Hospital Wastewater Effluent. **Antibiotics**, v. 12, n. 10, p. 1517, 2023.
54. ENGIN, A. B.; ENGIN, E. D.; ENGIN, A. Effects of co-selection of antibiotic-resistance and metal-resistance genes on antibiotic-resistance potency of environmental bacteria and related ecological risk factors. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 98, p. 104081, 1 mar. 2023.
55. CHEN, J. S. et al. Comparison of antibiotic-resistant *Escherichia coli* and extra-intestinal pathogenic *E. coli* from main river basins under different levels of the sewer system development. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 263, 15 set. 2023.
56. ZHANG, M. et al. Cascade capture, oxidization and inactivation for removing multi-species pollutants, antimicrobial resistance and pathogenicity from hospital wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 457, p. 131730, 2023.
57. TERNA, A. D. et al. The future of semiconductor nanoparticles: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 272, p. 115363, 2021.
58. SODHI, K. K. et al. Whole-genome sequencing of Alcaligenes sp. strain MMA: insight into the antibiotic and heavy metal resistant genes. **Frontiers in pharmacology**, v. 14, 2023.
59. SHARMA, A. et al. Silver sulphide (Ag₂S) quantum dots synthesized from aqueous route with enhanced antimicrobial and dye degradation capabilities. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 151, p. 115730, 2023.
60. CIOCIOLA, T. et al. The activity of a mammalian proline-rich peptide against Gram-negative bacteria, including drug-resistant strains, relies on a nonmembranolytic mode of action. **Infection and Drug Resistance**, v. 11, p. 969–979, jul. 2018.
61. JABBAR, Z. H. et al. Fabrication of g-C₃N₄ nanosheets immobilized Bi₂S₃/Ag₂WO₄ nanorods for photocatalytic disinfection of Staphylococcus aureus cells in wastewater: Dual S-scheme charge separation pathway. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 438, p. 114556, 1 abr. 2023.
62. ZENG, J. et al. Antimicrobial and anti-biofilm activity of Polygonum chinense L. aqueous extract against Staphylococcus aureus. **Scientific reports**, v. 12, 2022.

63. MAJEED, K. *et al.* Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 46, p. 391–410, 2013.
64. NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 106–138, 2011.
65. UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.
66. ZHANG, D. *et al.* Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 1–11, 2010.
67. GOZALI BALKANLOO, P. *et al.* Clay mineral/polymer composite: characteristics, synthesis, and application in Li-ion batteries: A review. **Applied Clay Science**, v. 228, p. 106632, 1 out. 2022.
68. ORTA, M. DEL M. *et al.* Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. **Applied Clay Science**, v. 198, p. 105838, 2020.
69. WORASITH, N.; GOODMAN, B. A. Clay mineral products for improving environmental quality. **Applied Clay Science**, v. 242, p. 106980, 2023.
70. WAL, K.; RUTKOWSKI, P.; STAWIŃSKI, W. Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase. **Applied Clay Science**, v. 215, p. 106323, 2021.
71. MACHADO, J. P. E.; FREITAS, R. A. DE; WYPYCH, F. Layered clay minerals, synthetic layered double hydroxides and hydroxide salts applied as pickering emulsifiers. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 10–20, 2019.
72. ZHOU, C. H. *et al.* Current fundamental and applied research into clay minerals in China. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 3–7, 2016.
73. PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008.
74. UNUABONAH, E. I. *et al.* Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 211–223, 2018.
75. KANG, J. K. *et al.* Adhesion of bacteria to pyrophyllite clay in aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 34, n. 6, p. 703–710, 2013.
76. JIANG, D. *et al.* Adsorption of *Pseudomonas putida* on clay minerals and iron oxide. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 54, n. 2, p. 217–221, 2007.
77. WU, T. *et al.* Antimicrobial effects of quaternary phosphonium salt intercalated clay minerals on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, n. 1, p. 232–236, 2011.

78. LI, S. *et al.* Incorporation of silver nanoparticles/curcumin/clay minerals into chitosan film for enhancing mechanical properties, antioxidant and antibacterial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 223, p. 779–789, 2022.
79. ZHA, P. *et al.* Dietary palygorskite-based antibacterial agent supplementation as an alternative to antibiotic improves growth performance, intestinal mucosal barrier function, and immunity in broiler chickens. **Poultry Science**, v. 101, n. 5, p. 101640, 2022.
80. KANG, Y. R. *et al.* Preparation and Properties of Antibacterial Polyhexamethylene Biguanide/Palygorskite Composites as Zearalenone Adsorbents. **Clays and Clay Minerals**, v. 70, n. 2, p. 182–195, 2022.
81. ZHANG, Q. *et al.* Preparation, characterization and performance evaluation of chitosan/palygorskite/glycyrrhizic acid nanocomposite films. **Applied Clay Science**, v. 216, p. 106322, 2022.
82. ZARZYCKI, P.; GILBERT, B. Long-Range Interactions Restrict Water Transport in Pyrophyllite Interlayers. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–5, 2016.
83. BOCEIRI, N. *et al.* Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays. **Applied Clay Science**, v. 246, p. 107184, 15 dez. 2023.
84. ZHANG, H. *et al.* Structural Evolution of Palygorskite as the Nanocarrier of Silver Nanoparticles for Improving Antibacterial Activity. **ACS Applied Bio Materials**, v. 5, p. 3960–3971, 2022.
85. HUI, A. *et al.* Preparation and Antibacterial Activity of ZnO/Palygorskite Nanocomposites Using Different Types of Surfactants. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 9, p. 3808–3817, 1 set. 2020.
86. CAI, Y. *et al.* Hydrothermal-ultrasonic synthesis of CuO nanorods and CuWO₄ nanoparticles for catalytic reduction, photocatalysis activity, and antibacterial properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123919, 15 jan. 2021.
87. KHAN, M. M.; MATUSSIN, S. N.; RAHMAN, A. Recent development of metal oxides and chalcogenides as antimicrobial agents. **Bioprocess and Biosystems Engineering** 2023 46:9, v. 46, n. 9, p. 1231–1249, 2023.
88. BEYTH, N. *et al.* Alternative antimicrobial approach: Nano-antimicrobial materials. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, p. 1-6, 2015.
89. SLAVIN, Y. N. *et al.* Metal nanoparticles: Understanding the mechanisms behind antibacterial activity. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 15, p. 1–20, 2017.
90. SÁNCHEZ-LÓPEZ, E. *et al.* Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview. **Nanomaterials** 2020, Vol. 10, Page 292, v. 10, n. 2, p. 292, 2020.

91. PHUKAN, A.; BHATTACHARJEE, R. P.; DUTTA, D. K. Stabilization of SnO₂ nanoparticles into the nanopores of modified Montmorillonite and their antibacterial activity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 1, p. 139–145, 2017.
92. MOTSHEKGA, S. C. *et al.* Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 439–446, 2013.
93. HUO, C.; YANG, H. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 3, p. 362–366, 2010.
94. WU, T. *et al.* Montmorillonite-Supported Ag/TiO₂ Nanoparticles: An Efficient Visible-Light Bacteria Photodegradation Material. **ACS Appl. Matéria. Interfaces**, v. 2, n. 2, p. 544–550, 12 jan. 2010.
95. FATIMAH, I. Photocatalytic Antibacterial Activity of ZnO / Hectorite and ZnO / Montmorillonite. **International Journal Of Chemical Sciences**, 2012.
96. AHMED, A. I. *et al.* Fast and simple fabrication of reduced graphene oxide-zinc tungstate nanocomposite with enhanced photoresponse properties as a highly efficient indirect sunlight driven photocatalyst and antibacterial agent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113907, 1 ago. 2022.
97. GOUVEIA, A. F. *et al.* Electronic Structure, Morphological Aspects, and Photocatalytic Discoloration of Three Organic Dyes with MgWO₄ Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 8, p. 2952–2970, 1 ago. 2020.
98. KARUPPIAH, K. *et al.* Structural characterization, spectral investigation and antimicrobial studies Of ZnWO₄ and Zn_{0.9}Cu_{0.1}WO₄ nanoparticles synthesized by microwave and sucrose mediated sol-gel method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1253, p. 132067, 2022.
99. JABBAR, Z. H.; AMMAR, S. H.; EBRAHIM, S. E. Enhanced visible-light photocatalytic bacterial inhibition using recyclable magnetic heterogeneous nanocomposites (Fe₃O₄@SiO₂@Ag₂WO₄@Ag₂S) in core/shell structure. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100601, 2021.
100. JABBAR, Z. H.; EBRAHIM, S. E.; AMMAR, S. H. Supported heterogeneous nanocomposites (SiO₂/Fe₃O₄/Ag₂WO₄) for visible-light-driven photocatalytic disinfection against *E. coli*. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 141, p. 106427–106427, 2022.
101. ELGORBAN, A. M.; KHERAIF, A.; SYED, A. Construction of Ag₂WO₄ decorated CoWO₄ nano-heterojunction with recombination delay for enhanced visible light photocatalytic performance and its antibacterial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127416–127416, 1 nov. 2021.
102. KOKILAVANI, S. *et al.* Decoration of Ag₂WO₄ on plate-like MnS for mitigating the charge recombination and tuned bandgap for enhanced white light photocatalysis and

- antibacterial applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161662–161662, 2021.
103. JACOMACI, N. et al. Dielectric behavior of α - Ag_2WO_4 and its huge dielectric loss tangent. **Materials research**, v. 22, n. 4, 2019.
104. GOUVEIA, A. F. et al. Ag_2WO_4 as a multifunctional material: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile semiconductor. **Journal of materials research and technology**, v. 21, p. 4023–4051, 1 nov. 2022.
105. BASTOS, I.S. et al. Silver tungstate microcrystals and their performance over several clinical multidrug resistant microorganisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 647, p. 129132–129132, 2022.
106. DE FOGGI, C. C. et al. Tuning the morphological, optical, and antimicrobial properties of α - Ag_2WO_4 microcrystals using different solvents. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 12, p. 6239–6246, 2017.
107. LONGO, V. et al. Potentiated Electron Transference in α - Ag_2WO_4 Microcrystals with Ag Nanofilaments as Microbial Agent. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5769–5778, 2014.
108. CAVALCANTE, L.S. et al. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α - Ag_2WO_4 Microcrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 10675-10687, 2012.
109. JUCÁ, A.C.S. et al. Structure, Morphology Features and Photocatalytic Properties of α - Ag_2WO_4 Nanocrystals-modified Palygorskite Clay. **Journal of Photocatalysis**, v. 2, p. 114-129, 2021.
110. **BrCAST – Brazilian Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing.** Controle de Qualidade Interno de Rotina e Controle de Qualidade Estendido para Determinação da CIM e Disco-Difusão Conforme Recomendação do BrCAST – EUCAST. 2023. Disponível em: <<https://brcast.org.br/>>. Acesso em: 20 ago. 2023.
111. **Crystal Impact.** Match! software. 2023. Disponível em: <<https://www.crystalimpact.com/match/download.htm>>. Acesso em: 04 set. 2023.
112. ARTIOLI, G., GALLI, E. The Crystal Structures of Orthorhombic and Monoclinic Palygorskite. **Materials Science Forum**, v. 166-169, p. 647-652, 1994.
113. D'AMOUR, H., DENNER, W., SCHULZ, H. Structure determination of α -quartz up to 68×10^8 Pa. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. B35, p. 550–555, 1979.
114. SKARSTAD, P.M., GELLER, S. $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$ Polyion in the high temperature modification of silver tungstate. **Materials Research Bulletin**, v. 10, p. 791-799, 1975.
115. TOBY, B.H., VON DREELE, R.B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 544–549, 2013.

116. TOBY, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67–70, 2006.
117. NOGUEIRA, I.C. et al. Rietveld refinement, morphology and optical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 1434–1446, 2013.
118. CARRUTHERS, J.R., WATKIN, D.J. A weighting scheme for least-squares structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. A35, p. 698–699, 1979.
119. THOMPSON, P., COX, D.E., HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79–83, 1987.
120. FINGER, L.W., COX, D.E., JEPHCOAT, A.P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892–900, 1994.
121. MOMMA, K., IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 653–658, 2008.
122. MOMMA, K., IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
123. GIONIS, V. et al. Combined near-infrared and x-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, p. 543–553, 2007.
124. XAVIER, K.C.M. et al. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. **HOLOS**, v. 5, p. 60–70, 2012.
125. GIUSTETTO, R. et al. Spectroscopic characterization and photo/thermal resistance of a hybrid palygorskite/methyl red Mayan pigment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 167–176, 2012.
126. CÂMARA, A.B.F. et al. Novel application for palygorskite clay mineral: a kinetic and thermodynamic assessment of diesel fuel desulfurization. **Adsorption**, v. 26, p. 267–282, 2020.
127. GUGGENHEIM, S., KREKELER, M.P.S. The Structures and Microtextures of the Palygorskite–Sepiolite Group Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 3, p. 3–32 2011.
128. GRIMM, H., DORNER, B. On the mechanism of the α - β phase transformation of quartz. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 36, p. 407–413, 1975.
129. ASSIS, M. et al. Towards the scale-up of the formation of nanoparticles on α - Ag_2WO_4 with bactericidal properties by femtosecond laser irradiation. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1–11, 2018.

130. YE, H. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 283-290, 2006.
131. CHANG, Y. et al. Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 183-189, 2011.
132. GUO, X. et al. Preparation and application of copolymer modified with the palygorskite as inhibitor for calcium carbonate scale. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 187-193, 2014.
133. ZHANG, J. et al. One-Pot Synthesis of Sulfonated Carbon/Palygorskite Solid-Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. **Clays and Clay Minerals**, v. 69, p. 389–396, 2021.
134. ZHU, Y. et al. Kinetics and thermodynamics of Eu(III) and U(VI) adsorption onto palygorskite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 272-278, 2016.
135. TIAN, H. et al. Catalytic activity of SAPO-34 molecular sieves prepared by using palygorskite in the synthesis of light olefins via CO₂ hydrogenation. **Applied Clay Science**, v. 184, p. 105392, 2020.
136. LAZARATOU, C.V. et al. Using raw and thermally modified fibrous clay minerals as low concentration NH₄⁺-N adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 17737–17756, 2022.
137. LIU, Y., WANG, W., WANG, A. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgite hydrogel composites. **Desalination**, v. 259, p. 258-264, 2010.
138. ZHOU, W. et al. Insertion of isatin molecules into the nanostructure of palygorskite. **RSC Advances**, v. 4, p. 51978-51983, 2014.
139. HAN, J. et al. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by adsorption onto mercapto functionalized palygorskite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 307-315, 2015.
140. LI, X. et al. In situ fabrication of Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}/palygorskite nanocomposites for efficient catalytic oxidation of CO: effect of La doping. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 545-554, 2016.
141. MA, J. et al. Photocatalytic degradation of gaseous benzene with H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂/palygorskite composite catalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 132-142, 2017.
142. BURITI, B.M.A.B. et al. Modification of palygorskite with cationic and nonionic surfactants for use in oil-based drilling fluids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 2935–2945, 2022.
143. YANG, F. et al. Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 134-140, 2016.

144. LONGO, E. et al. Toward an Understanding of the Growth of Ag Filaments on α - Ag_2WO_4 and Their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 1229-1239, 2014.
145. PEREIRA, W.S. et al. Effects of chemical substitution on the structural and optical properties of α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) solid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 21966-21975, 2016.
146. PEREIRA, P.F.S. et al. α - $\text{Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 7360-7372, 2017.
147. ADIB, K. et al. Sonochemical synthesis of Ag_2WO_4 /RGO-based nanocomposite as a potential material for supercapacitors electrodes. **Ceramics International**, v. 47, p. 14075-14086, 2021.
148. KOKILAVANI, S. et al. Enhanced visible light driven photocatalytic and antibacterial activities of Ag_2WO_4 decorated ZnS nanocomposite. **Ceramics International**, v. 47, p. 12997-13006, 2021a.
149. FARSI, M., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. A coupled Cobalt(II) oxide-Silver Tungstate nano-photocatalyst: Moderate characterization and evaluation of the photocatalysis kinetics towards methylene blue in aqueous solution. **Polyhedron**, v. 219, p. 115823, 2022.
150. RAKSHITHA, R. et al. Coprecipitation aided synthesis of bimetallic silver tungstate: a response surface simulation of sunlight-driven photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 59433-59443, 2022.
151. EMAN, H.E. et al. Doping of silver vanadate and silver tungstate nanoparticles for enhancement the photocatalytic activity of MIL-125-NH₂ in dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 383, p. 111986, 2019.
152. FERRAZ, E. et al. Stabilization of Palygorskite Aqueous Suspensions Using Bio-Based and Synthetic Polyelectrolytes. **Polymers**, v. 13, p. 129, 2020.
153. GARCÍA-ROMERO, E., SUÁREZ, M. Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. **American Mineralogist**, v. 99, p. 1653–1661, 2014.
154. MYRIAM, M., SUAREZ, M., MARTIN-POZAS, J.M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, p. 225–231, 1998.
155. WANG, W.; WANG, A. Palygorskite Nanomaterials: Structure, Properties, and Functional Applications. Em: **Nanomaterials from Clay Minerals**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 21–133.
156. KUBELKA, P., MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche. **Z. Technical Physics**, v. 12, p. 593-601, 1931.

157. MAKUŁA, P., PACIA, M., MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 6814–6817, 2018.
158. IBIAPINA, B.R.S. et al. Pyrazinamide photodegradation on NiWO₄-palygorskite nanocomposites under polychromatic irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 79343-79356, 2022.
159. LIN, Z. et al. Electronic Reconstruction of α -Ag₂WO₄ Nanorods for Visible-Light Photocatalysis. **ACS Nano**, v. 9, p. 7256–7265, 2015.
160. YIN, H., et al. Surfactant-assisted synthesis of direct Z-scheme AgBr/ β -Ag₂WO₄ heterostructures with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 105, p. 104688, 2020.
161. ASSIS, M. et al. Revealing the nature of defects in α -Ag₂WO₄ by positron annihilation lifetime spectroscopy: A joint experimental and theoretical study. **Crystal Growth & Design**, v. 21, p. 1093–1102, 2021.
162. TEIXEIRA, M.M. et al. α -Ag₂WO₄ under microwave, electron beam and femtosecond laser irradiations: Unveiling the relationship between morphology and photoluminescence emissions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163840, 2022.
163. TRENCH, A.B. et al. Interface matters: Design of an efficient α -Ag₂WO₄/Ag₃PO₄ photocatalyst. **Materials Chemistry and Physics**, v. 280, p. 125710, 2022.
164. ASSIS, M. et al. Disclosing the nature of vacancy defects in α -Ag₂WO₄. **Materials Research Bulletin**, v. 164, p. 112252, 2023.
165. CHINNATHAMBI, A. et al. Performance analysis of novel La₆WO₁₂/Ag₂WO₄ nano-system for efficient visible-light photocatalysis and antimicrobial activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 1-9, 2021.
166. KOKILAVANI, S. et al. Preparation of plasmonic CoS/Ag₂WO₄ nanocomposites: Efficient visible light driven photocatalysts and enhanced anti-microbial activity. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 42, p. 1-10, 2021b.
167. PIMENTEL, B.N.A.S. et al. Biocompatibility and inflammatory response of silver tungstate, silver molybdate, and silver vanadate microcrystals. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, p. 1-13, 2023.
168. KOKILAVANI, S., et al. Integrating Ag₂WO₄ on VS₄ nanoplates with synergy of plasmonic photocatalysis and boosted visible-light harvesting and its antibacterial applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 865, p. 1-10, 2021c.
169. ANDRADE NETO, N.F. et al. Effect of the Cross-Section Morphology in the Antimicrobial Properties of α -Ag₂WO₄ Rods: An Experimental and Theoretical Study. **Applied Nano**, v. 4, p. 213–225, 2023.