



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE REJUNTE ANTIMICROBIANO À BASE DE**  
**ARGILA/ÓXIDO**

**Frederico Ribeiro Gonçalves Vasconcelos Rosendo**  
**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Josy Antevéli Osajima**  
**Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Barbosa Furtini**

**Teresina - Piauí**  
**2018**

**FREDERICO RIBEIRO GONÇALVES VASCONCELOS ROSENDO**

**DESENVOLVIMENTO DE REJUNTE ANTIMICROBIANO À BASE DE  
ARGILA/ÓXIDO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Josy Anteveli Osajima**

**COORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Barbosa Furtini**

**Teresina-Piauí**

**2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

R813d Rosendo, Frederico Ribeiro Gonçalves Vasconcelos.  
Desenvolvimento rejunte antimicrobiano à base de  
argila/óxido / Frederico Ribeiro Gonçalves Vasconcelos  
Rosendo. – 2018.  
67 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

“Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Josy Antevéli Osajima”.

“Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Barbosa Furtini”.

1. Ciência dos Materiais. 2. Argila. 3. Semicondutor.  
4. Construção Civil. I. Título.

CDD 620.112

FREDERICO RIBEIRO GONÇALVES VASCONCELOS ROSENDO

“DESENVOLVIMENTO DE REJUNTE ANTIMICROBIANO À BASE DE  
ARGILA/ÓXIDO”

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 31/07/2018

**Banca Examinadora:**



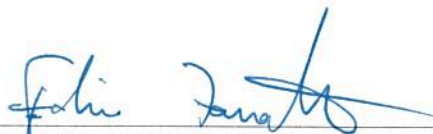
---

**Prof. Dr. Marcelo Barbosa Furtini**  
Universidade Federal do Piauí  
Coorientador-Presidente



---

**Profa. Dra. Aluska do Nascimento Simões Braga**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinadora Interna



---

**Prof. Dr. Fabio Luiz Zanatta**  
Universidade Federal do Piauí / Campus Bom Jesus-PI  
Examinador Externo

**FREDERICO RIBEIRO GONÇALVES VASCONCELOS ROSENDO**

**“DESENVOLVIMENTO DE REJUNTE ANTIMICROBIANO À BASE DE  
ARGILA/ÓXIDO”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

## DEDICATÓRIA

À minha esposa Laila e aos meus filhos Pedro Emanuel e  
Moisés, pelo amor, compreensão e inspiração!

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço primeiramente a Deus, em permitir chegar ao fim dessa jornada;
- ✓ À minha amada esposa Laila Cristina, companheira e incentivadora em todos os momentos nessa jornada;
- ✓ Aos meus amados filhos Pedro Emanuel e Moisés;
- ✓ Aos meus familiares, em especial meus pais Paulo e Estelina, que contribuíram para minha educação;
- ✓ À minha orientadora, Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima, pela compreensão, ensinamentos e paciência;
- ✓ Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcelo Furtini, pela amizade e incentivo neste trabalho;
- ✓ A todos os colegas do mestrado, companheiros nessa jornada, e em especial a Amando Santos e Mõnsueto Cardoso;
- ✓ A todos os colegas do LIMAV, pelas contribuições e trocas de conhecimento: Lucas Italo, Francisca Araujo (Fran), Thais, Luzia, Layane,, Alan Ícaro, Onias, Alessandro pela amizade, companheirismo e ajuda direta em toda realização deste trabalho;
- ✓ Aos técnicos do LIMAV: Edgar, Elton Marks e Luciano pela amizade e colaboração;
- ✓ Aos funcionários do LIMAV: Kelson, Kilson e Raimundo pelo cuidado, amizade e prontidão.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	4
LISTADE TABELAS.....	6
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	7
<b>CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DA PLYGORSKITA E DO ÓXIDO SEMICONDUTOR ZNO NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL – UM ESTUDO PROSPECTIVO.....</b>	<b>9</b>
RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	12
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 MÉTODO.....</b>	<b>15</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>16</b>
3.1 ANÁLISE DOS ARTIGOS.....	16
3.2 ANÁLISES DE PATENTES.....	22
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>5 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO DE REJUNTE ANTIMICROBIANO À BASE DE ARGILA/ÓXIDO.....</b>	<b>33</b>
RESUMO.....	35
ABSTRACT.....	36
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>37</b>



<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	38
2.1 MATERIAL.....	38
2.2 PURIFICAÇÃO DA Palygorskita.....	38
2.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO PAL-ZNO.....	39
2.3.1 Síntese Pal-ZnO (S <sub>1</sub> ).....	39
2.3.2 Síntese Pal-ZnO (S <sub>2</sub> ) .....	40
2.3.3 Obtenção do composto Rejunte/Pal-ZnO.....	40
2.4 CARACTERIZAÇÕES.....	41
2.5 TESTES ANTIMICROBIANOS.....	41
2.5.1 Preparo do inóculo.....	41
2.5.2 Teste de Contato direto.....	42
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	42
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IV-TF) .....	45
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	49
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	52
3.5 TESTES ANTIMICROBIANOS.....	54
4 CONCLUSÃO.....	57

5 REFERÊNCIAS.....58

## LISTA DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 1**

Figura 1 - Esquema da estrutura da Pal.....	14
Figura 2 - Publicações referentes a base de dados Web of Science para os termos Building and Semiconductors e Building and Clay, com intervalo de anos de 2007 a 2017.....	18
Figura 3 - Número de publicações por países dos termos Building and Clay e Building and Semiconductors para o intervalo anos de 2007 a 2017.....	19
Figura 4 - Percentual de patente por países para o termo Building and Clay encontrado na base WIPO, sem filtro de tempo.....	24

## CAPÍTULO 2

Figura 1 - Rota de síntese Pal-ZnO (S <sub>1</sub> ).....	39
Figura 2 - Rota de síntese Pal-ZnO (S <sub>2</sub> ).....	40
Figura 3 - Difratoograma: a) Pal; S <sub>1</sub> -0; S <sub>1</sub> -250; S <sub>1</sub> -400 ; b) Pal; S <sub>2</sub> -0; S <sub>2</sub> -250; S <sub>2</sub> -400 .....	44
Figura 4 - Espectro de infravermelho: a) Pal; S <sub>1</sub> -0; S <sub>1</sub> -250; S <sub>1</sub> -400; b) Pal; S <sub>2</sub> -0; S <sub>2</sub> -250; S <sub>2</sub> -400.....	46
Figura 5 - TG e DTG: a) Pal; b) S <sub>1</sub> -0; c) S <sub>2</sub> -0.....	50
Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura: a) S <sub>1</sub> -0, b) S <sub>2</sub> -0, c) S <sub>1</sub> -250, d) S <sub>2</sub> -250, e) S <sub>1</sub> -400 e f) S <sub>2</sub> -400.....	53
Figura 7 - EDS a) S <sub>1</sub> -400 ; b) S <sub>2</sub> -400.....	54
Figura 8 - Halo de inibição de crescimento para <i>E. Coli</i> para a amostra a) rejunte puro e b) Rejunte/Pal-ZnO; Halo de inibição de crescimento para <i>S. Aureus</i> para as amostras c) Rejunte puro e d) Rejunte/Pal-ZnO.....	55

## LISTA DE TABELAS

### CAPITULO 1

Tabela 1 - Combinações de palavras-chave para as buscas realizadas.....	15
Tabela 2 - Artigos encontrados nas bases Web of Science, Scopus e Scielo para as palavras-chave, com o intervalo de 2007 a 2017.....	16
Tabela 3 - Classificação dos temas de artigos, para as palavras-chaves Antimicrobial activity and ZnO encontrados no Scopus e Web of Science.....	21
Tabela 4 - Quantidade de patentes encontradas nos bancos Web of Science, EPO, USPTO e WIPO para os termos de busca, sem filtro de anos.....	22
Tabela 5 - Dados relacionados as patentes encontradas, com alusão a PALI ou ZnO e suas propriedades.....	24

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EPO = *European Patent Office*

USPTO = *United States Patent and Trademark*

WIPO = *World Intellectual Property Organization*

Pal = Palygorskita

DRX = Difração de Raio-X

ERD = Espectroscopia de Refletância Difusa

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

IV-TF = Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

TG-DTG = Análise Termogravimétrica e Derivada

$T_i$  = Temperatura inicial

$T_m$  = Temperatura máxima

$T_f$  = Temperatura final

$TiO_2$  = dióxido de titânio

pH = potencial de hidrogênio

UV = ultravioleta

$H_2O$  = água

$CO_2$  = dióxido de carbono

$OH^{\bullet}$  = radical hidróxila

ZnO = óxido de zinco

Si-O = ligação entre silício e oxigênio

Mg = magnésio

Al = alumínio

Fe = ferro

Mg = magnésio

Zn<sup>2+</sup> = íon zinco

Al = alumínio

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = peróxido de hidrogênio

m/v = massa por volume

°C = grau celsius

°C.min<sup>-1</sup> = grau celcius por minuto

min = minutos

mol L<sup>-1</sup> = mol por litro

LED = diodos emissores de luz

DNA = ácido desoxirribonucleico

H<sup>+</sup> = cátion hidrogênio

Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = Nitrato de európio

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Europium Oxide

CuO = Óxido de cobre

MgO = Óxido de magnésio

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = peróxido de hidrogênio

Ca(OH)<sub>2</sub> = Hidróxido de cálcio

IPC = Classificação Internacional de Patentes

**CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DA Palygorskita e do Óxido  
Semicondutor ZnO na Indústria da Construção Civil –  
Um Estudo Prospectivo**



**UTILIZAÇÃO DA Palygorskita e do Óxido Semicondutor ZnO na  
Indústria da Construção Civil – Um Estudo Prospectivo**

Frederico Ribeiro Gonçalves Vasconcelos Rosendo<sup>1</sup>, Josy Antevéli Osajima<sup>1</sup>, Marcelo  
Barbosa Furtini<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de  
Materiais Avançados – LIMAV, Centro de Tecnologia - CT, Universidade Federal do  
Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

## RESUMO

É crescente o número de investigações realizadas com a presença de materiais que possuem atividade fotocatalítica na área da construção civil, isso devido às suas propriedades autolimpantes que colaboram para reverter o grave problema da emissão de poluentes no ar. Além disso, alguns óxidos semicondutores também apresentam propriedade antimicrobiana. Para a maior eficiência na ação dos semicondutores, materiais como argilas são incorporadas e agem como suporte catalítico no sistema. Nesse sentido, o trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo com o tema de utilização da argila Palygorskita e o óxido semicondutor ZnO para aplicação na indústria da construção civil. Utilizou-se os bancos de dados Scopus, Web of Science e Scielo para a pesquisa de artigos, enquanto as bases: Web of Science, World Intellectual Property Organization, European Patent Office, United States Patent and Trademark Office, foram utilizadas para a busca por patentes relacionadas ao tema citado. Os resultados mostraram que há uma diversificação dos artigos publicados envolvendo os termos palygorskita e o ZnO, dessa forma foi feita uma seleção dos trabalhos que seguem a linha de pesquisa do tema presente, ademais, realizou-se um estudo de anos e de países para os artigos encontrados. Com relação às inovações depositadas, observou-se **que o país de maior quantidade de patentes é a China** e de acordo com as análises efetuadas ainda é escassa a produção de patentes que utilizam a combinação de palygorskita e óxidos semicondutores para aplicação de edificações em geral. Em suma, esses resultados expressam a necessidade de desenvolver pesquisas que envolvem a combinação dos materiais citados para maior eficiência de aplicação desse ramo industrial.

**Palavras-Chave:** Argila. Semicondutor. Construção Civil.

## ABSTRACT

The number of investigations carried out with the presence of materials that have photocatalytic activity in the area of civil construction is growing, due to its self-cleaning properties that help to reverse the serious problem of emission of pollutants in the air. In addition to having photocatalytic activity, some semiconducting oxides also have antimicrobial properties. For the greater efficiency in the action of semiconductors, materials such as clays are incorporated and act as catalytic support in the system. In this sense, the objective of this work was to carry out a prospective study on the use of Palygorskite clay and ZnO semiconductor oxide for application in the construction industry. The databases of Scopus, Web of Science and Scielo were used for the search of articles, while the bases: Web of Science, World Intellectual Property Organization, European Patent Office, United States Patent and Trademark Office, were used to search for related patents. The results showed that there is a diversification of the published articles involving the terms palygorskite and the ZnO, in this way a selection of the works that followed the line of research of the present theme was carried out, in addition, a study of years and of countries for the articles found. With respect to the innovations deposited, it was observed that the country with the largest quantity of patents is China and according to the analyzes carried out, the production of patents using the combination of palygorskite and semiconductor oxides for the application of buildings in general is still scarce. In short, these results express the need to develop research that involves the combination of the mentioned materials for greater efficiency of application of this industrial branch.

**Keywords:** Clay. Semiconductor. Construction.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento de edificações, o intenso fluxo de veículos e uma mudança geral no estilo de vida, principalmente nos países em desenvolvimento, tornam mais grave o problema da emissão de poluentes no ar (Kumar, *et al.*, 2017). Dessa forma, a indústria da construção civil tem prezado a utilização de materiais autolimpantes e purificadores de ar (Dantas, Vittorino e Loh, 2017).

A fotocatalise heterogênea é um dos métodos mais eficientes para degradação de poluentes tóxicos e não biodegradáveis presentes no ar, pois utilizam semicondutores, como catalisadores de processos capazes de autolimpeza (Diamanti, Ormellese e Pedferri, 2008). Grande parte dos estudos desta área utilizam óxidos semicondutores, tais como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), devido às suas propriedades degradativas (Chen, Namdeo e Bell, 2008).

O  $\text{ZnO}$  é um dos óxidos semicondutores mais promissores atualmente, isto graças à sua eficácia, disponibilidade, baixo custo e boa estabilidade (Yu, *et al.*, 2018). Ademais, o mesmo tem sido foco de diversas pesquisas devido à sua variedade de aplicações, tais como, absorção no UV, desodorização e tratamentos antibacterianos (Silva, Magalhães e Sansiviero, 2010). Existem alguns trabalhos que mostram a aplicação do  $\text{ZnO}$  na construção civil, como o grupo Portsmouth que avaliaram a atividade deste óxido em telhas, argamassa e fachadas com a finalidade de melhorar o isolamento térmico e economia de energia (Zhang, *et al.*, 2012; Zhang, *et al.*, 2013; MacMullen, *et al.*, 2012). Loh, Gaylarde e Shirakawa (2018) compararam a eficiência autolimpante entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  para estruturas de cimento e como resultado obtiveram que o  $\text{ZnO}$  possuiu melhor atividade antimicrobiana que o  $\text{TiO}_2$ .

Para a maior eficiência na ação dos semicondutores, pesquisadores procuram novos materiais que possam melhorar as propriedades fotocatalíticas dos óxidos, uma dessas maneiras é a formulação de compósitos (Hadjltaief, *et al.*, 2018; Setthaya, *et al.*, 2017). As

argilas organofílicas são muito utilizadas como suporte para imobilizar os óxidos fotocatalíticos, proporcionando melhores condições para fixação, difusão e reciclagem destes materiais (Saleiro, *et al.*, 2010). Isso ocorre devido às suas propriedades físico-químicas e morfológicas, tais como: grande área superficial específica, porosidade considerável, possibilidade de troca iônica e estabilidade térmica (Chen, *et al.*, 2014).

Desde as argilas, destaca-se a paligorsquita (Pal) que é uma argila composta de silicato de alumínio e magnésio hidratado, que possui grupos reativos em sua superfície, além disso, é um material altamente adsorvente isso possibilita o seu uso na fotocatalise como um suporte catalítico na incorporação de semicondutores (Huo e Yang, 2010; Xavier, *et al.*, 2012). A figura 1 mostra a estrutura esquemática da PALI.

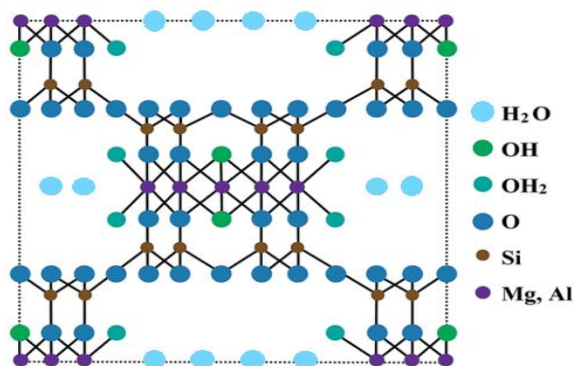


Figura 1 - Esquema da estrutura da PALI.

Fonte: Adaptado de Li, *et al.* 2015.

Portanto, este estudo busca realizar uma pesquisa bibliográfica para verificar as quantidades e os conteúdos das publicações e depósitos de patentes com suas respectivas características, reunindo informações que direcionem os pesquisadores no estudo da

combinação do óxido semicondutor, ZnO, e substâncias adsorventes, como a argila Pal para aplicação na construção civil.

## 2 MÉTODO

Para a realização desse estudo foram feitas buscas nos bancos de dados de artigos *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo* e para patentes utilizou-se o *Web of Science*, *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e *World Intellectual Property Organization* (WIPO). O levantamento foi realizado em junho de 2018 demonstrando os pedidos de depósitos e os artigos científicos publicados. A Tabela 1 apresenta as combinações de termos utilizadas nas buscas de artigos e patentes.

Tabela 1 - Combinações de palavras-chave para as buscas realizadas.

<b>Palavras-chave</b>
<i>Building and Semiconductors</i>
<i>Building and Clay</i>
<i>Building and Clay and Semiconductors</i>
<i>Building and ZnO</i>
<i>Building and Palygorskite</i>
<i>Antimicrobial activity and Clay</i>
<i>Antimicrobial activity and ZnO</i>
<i>Palygorskite and ZnO</i>
<i>Semiconductors and Clay</i>
<i>Semiconductors and Palygorskite</i>
<i>Semiconductors and Grout</i>

Para a prospecção dos artigos nos periódicos *Web of Science*, *Scopus* e *Scielo* os termos demonstrados na tabela 1 foram pesquisados em “Tópico”, “Article title, Abstract,

Keywords” e “Todos os índices”, respectivamente. O intervalo de tempo considerado compreendeu as publicações dos últimos dez anos, ou seja, 2007-2017.

Para as buscas no site do EPO foi utilizada a busca avançada selecionando o título ou resumo, com as palavras-chave em inglês. Na base de patente USPTO foi realizada a pesquisa avançada com as palavras-chave em inglês, no resumo. Já para a base WIPO, a busca foi realizada selecionando o resumo. Nenhum filtro foi utilizado com relação ao ano de depósito das patentes.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ANÁLISE DE ARTIGOS

Os resultados para a busca de artigos nas bases de dados pesquisadas são apresentados na Tabela 2. A análise prévia revelou que a base de dados Web of Science apresentou a maior quantidade de artigos. A utilização das combinações mais gerais como *Building and Semiconductors* e *Building and Clay*, sem especificação do material, mostram uma vasta quantidade de publicações, quando comparado com a busca de termos definidos como *Building and ZnO* e *Building and Palygorskite*.

Tabela 2 - Artigos encontrados nas bases Web of Science, Scopus e Scielo para as palavras-chave, com o intervalo de 2007 a 2017.

Palavras-chave	Quantidade de artigos encontrada por base		
	Web of Science	Scopus	Scielo
<i>Building and Semiconductors</i>	6.637	3.458	2
<i>Building and Clay</i>	3.407	3.786	34
<i>Building and Clay and Semiconductors</i>	5	6	0
<i>Building and ZnO</i>	1.280	533	1

<i>Building and Palygorskite</i>	21	17	0
<i>Antimicrobial activity and Clay</i>	309	271	5
<i>Antimicrobial activity and ZnO</i>	674	533	0
<i>Palygorskite and ZnO</i>	6	5	0
<i>Semiconductors and Clay</i>	104	165	0
<i>Semiconductors and Palygorskite</i>	3	2	0
<i>Semiconductors and Grout</i>	0	1	0

A Figura 2 apresenta um gráfico relacionado ao número de artigos publicados encontrados no banco de dados Web of Science referente às palavras-chave *Building and Semiconductors* e *Building and Clay*. O ano com maior número de artigos publicados foi 2017 para as duas combinações sendo 1.395 artigos no total. Pôde-se notar que, as pesquisas de semicondutores e argilas na construção civil são recentes e que a quantidade de artigos publicados vem crescendo, observa-se ainda que nos últimos 5 anos o número de artigos aumentou, isso devido ao ótimo desempenho e eficiência que semicondutores e argilas vem demonstrando para as aplicações desejadas (Guo, Lin e Liu, 2016; Schneider *et al.*, 2014). É possível observar também a ascensão desse campo de pesquisa, na figura 2. Os resultados no gráfico mostram que possivelmente haverá um número cada vez maior de trabalhos na área.



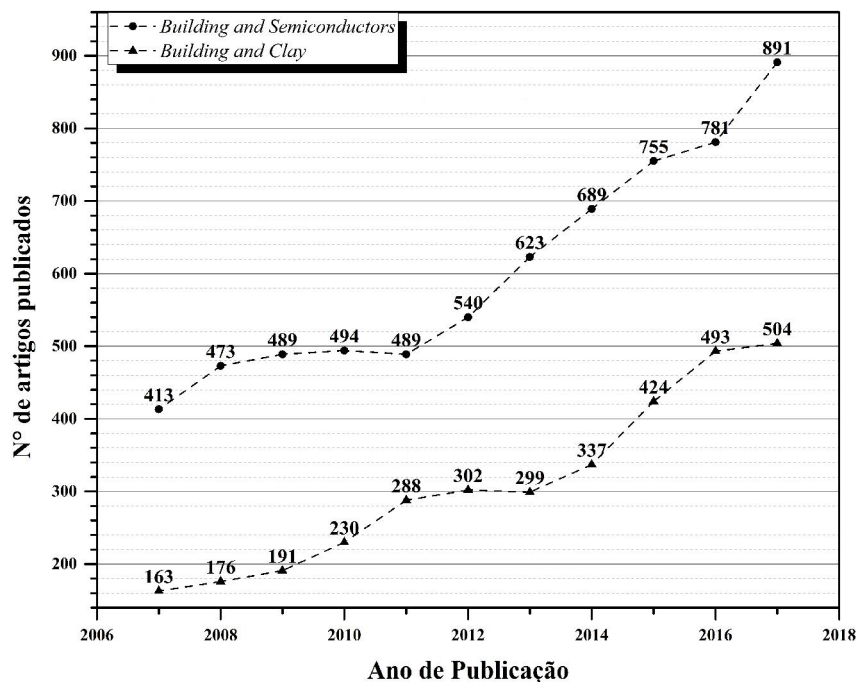


Figura 2 - Publicações referentes a base de dados Web of Science para os termos Building and Semiconductors e Building and Clay, com intervalo de anos de 2007 a 2017.

Através da Figura 3 percebe-se que a combinação de palavras-chaves *Building and Semiconductors* possuiu maior quantidade de artigos que a combinação *Building and Clay*. Os países China e Estados Unidos guardam uma significativa contribuição nessa linha de pesquisa, sendo as nações com maiores quantidades de artigos publicados. O Brasil encontra-se com 1.266 % e 2.671 % para *Building and Semiconductors* e *Building and Clay*, respectivamente, do total de publicações.

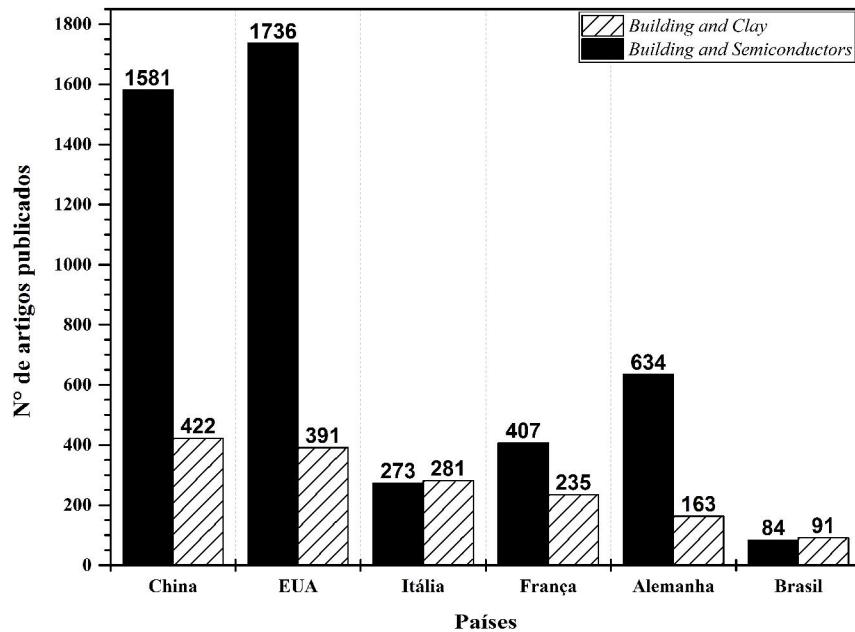


Figura 3 - Número de publicações por países dos termos *Building and Clay* e *Building and Semiconductors* para o intervalo anos de 2007 a 2017.

O enfoque deste trabalho consistiu, principalmente, na análise dos estudos que apresentam a argila Pal e o ZnO em suas composições. Além disso, as propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas para a aplicação na construção civil também foram consideradas. Dessa forma, foram avaliados os artigos das combinações *Building and Clay and Semiconductors*, *Palygorskite and ZnO* e *Semiconductors and Palygorskite*, totalizando 27 artigos, dos quais 10 foram excluídos pois se encontravam repetidos. Dentre os 17 restantes, apenas em 4 trabalhos os autores utilizaram a Pal e óxidos semicondutores fazendo alusão às propriedades antimicrobiana e fotocatalíticas, ademais, destes 4 analisados, apenas um (Hadnadjev *et al.*, 2010) utilizou os materiais na construção civil.

Huo *et al.* (2010) sintetizaram compósitos de ZnO e Pal, na qual foram preparados a partir das fibras da paligorsquita e nanopartículas de ZnO. Os autores avaliaram as propriedades antimicrobianas. Além disso, quando os dois materiais foram utilizados juntos obtiveram-se excelente atividade antibacteriana contra a *E. coli*. e melhores resultados quando comparadas com o ZnO puro. Fortalecendo a ideia que a combinação da argila e do óxido resulta em melhores propriedades.

He, Ouyang e Yang (2013) investigaram o processo de transferência de energia, bem como a atividade fotocatalítica do ZnO fixado em PAL, além disso impregnaram o composto em uma solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Os resultados mostraram que o composto  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-ZnO/PAL}$  apresentou propriedades de transferência de energia, possuindo assim potencial em catálise.

Lakbita e colaboradores (2016) imobilizaram os óxidos semicondutores CuO e  $\text{TiO}_2$  em minerais da argila PAL, para avaliar sua atividade fotocatalítica na remoção do corante Orange G. Os dois compostos de óxidos apresentaram fotoatividade, no entanto o PAL/ $\text{TiO}_2$  apresentou melhor desempenho em relação a esta propriedade.

Hadnadjev e autores (2010) avaliaram a eficiência de uma fina camada fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  para aplicação em telhas de argilas de produção comercial. E concluíram que o fino revestimento apresentou melhor atividade fotocatalítica na decomposição do corante azul de metileno, melhor característica hidrofílica e atividade antimicrobiana, contra a bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, quando comparada com um revestimento fotocatalítico de maior espessura.

Para os termos *Antimicrobial activity and Clay* foram encontrados 21 artigos que mencionavam a Pal em suas referências, mas apenas um trabalho fazia uso desta argila. Neste estudo a Pal e outras argilas foram utilizadas para manter e melhorar as propriedades antioxidantes e antimicrobianas contra *S. aureus* e *E. coli* de filmes híbridos poliméricos, na aplicação em tratamento de úlceras cutâneas (Tenci *et al.*, 2017).

Para a combinação *Antimicrobial activity and ZnO* obteve-se um total de 1.207 trabalhos nas duas bases de artigos Web of Science e Scopus, dessa forma, foi feita uma refinação com a palavra-chave *Building*, na tentativa de encontrar artigos que seguissem a área de estudo abordada nessa pesquisa. Foram encontrados 22 artigos e por meio da análise destes foi possível traçar um perfil de pesquisa da atividade antimicrobiana presente no ZnO. A tabela 3 mostra uma breve classificação dos temas, de acordo com o objetivo abordado em cada um dos artigos.

Tabela 3 - Classificação dos temas de artigos, para as palavras-chaves *Antimicrobial activity and ZnO* encontrados no Scopus e Web of Science

<b>Classificação</b>	<b>Quantidade de artigos</b>
Utilização do ZnO em matriz polimérica para melhora de propriedade antimicrobiana	6
Avaliação de propriedade antimicrobiana aplicada a área médica, com testes contra bactérias ou fungos	4
Aplicação de nanopartículas de ZnO para proteção antifúngica em rochas/monumentos	2
Aplicação de ZnO como aditivo em tintas para controlar efetivamente o crescimento de fungos nocivos	1
Influência de diferentes parâmetros da síntese do ZnO nas suas propriedades antimicrobianas	5
Revisão	4
Total	22

Dos 22 artigos encontrados apenas dois possuem relação com a construção civil. Gómez-Ortiz *et al.* (2013) prepararam uma camada de revestimento para proteção da superfície de edifícios históricos de pedra. Estes revestimentos possuem em sua composição nanopartículas de ZnO ou TiO<sub>2</sub> e suspensões de partículas de Ca(OH)<sub>2</sub>. Foram avaliadas as propriedades antifúngicas dos compostos sob condições simuladas de fotoperíodo. Os sistemas à base de ZnO apresentaram as melhores propriedades antifúngicas, sendo efetivos tanto no escuro quanto sob iluminação. Em contraste, os revestimentos baseados em TiO<sub>2</sub> mostraram atividade antifúngica apenas sob condições de fotoperíodo.

Já Sierra-Fernandez e colaboradores (2017) sintetizaram pelo método sol-gel nanopartículas de ZnO e MgO para proteção de pedras dolomíticas e calcíticas com o objetivo de desenvolver revestimentos de proteção eficazes para o patrimônio de rochas. E obtiveram que o material sintetizado inibiu o crescimento dos fungos *Aspergillus niger*, *Penicillium oxalicum*, *Paraconiothyrium sp.* e *Pestalotiopsis maculans*, sendo estes os mesmos microorganismos ativos na superfície das pedras em estudo. Além disso mostraram boa eficiência da atividade fotocatalítica do composto.

Para a combinação dos termos *Semiconductors and Grout* foi identificado apenas um artigo, no entanto o mesmo não fez alusão ao tema e foi excluído desse estudo. Com relação a combinação *Semiconductors and Clay* não foi encontrado nenhum artigo que fizesse uso da argila Pal, além disso os trabalhos que apresentaram ZnO no seu conteúdo não abordaram o tema dessa busca.

### 3.2 ANÁLISE DE PATENTES

Com a pesquisa executada nos bancos de patente *Web of Science*, *European Patent Office* (EPO), *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), *World Intellectual Property Organization* (WIPO), foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade de patentes encontradas nos bancos Web of Science, EPO, USPTO e WIPO para os termos de busca, sem filtro de anos

<b>Palavras-chave</b>	<b>Quantidade de patentes encontrada por base</b>			
	<b>Web of Science</b>	<b>EPO</b>	<b>USPTO</b>	<b>WIPO</b>
<i>Building and Semiconductors</i>	177	42	4	27
<i>Building and Clay</i>	6.628	4.032	76	2.677
<i>Building and Clay and Semiconductors</i>	0	0	0	0
<i>Building and ZnO</i>	436	158	5	94
<i>Building and Palygorskite</i>	55	29	0	13
<i>Antimicrobial activity and Clay</i>	61	9	1	4
<i>Antimicrobial activity and ZnO</i>	21	23	1	22
<i>Palygorskite and ZnO</i>	3	0	0	0
<i>Semiconductors and Clay</i>	87	17	0	12
<i>Semiconductors and Palygorskite</i>	0	0	0	0
<i>Semiconductors and Grout</i>	0	0	0	0

De acordo com a tabela 4 observou-se que argilas têm sido bastante aplicadas em invenções da construção civil, obtendo assim um total de 13.413 patentes depositadas nas bases investigadas, corroborando que trabalhos nessa linha de pesquisa são bem promissores. A base Web of Science apresentou maior número de inovações em relação as bases EPO, USPTO e WIPO. Além disso, de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC), a subclasse que apresentou maior deposições das inovações encontradas foi a C04B que se refere a composição para materiais de construção como: Cal, magnésia, escória, cimentos;

Suas composições, p. ex. argamassa, concreto ou materiais de construções similares, que é justamente o foco da presente pesquisa.

A figura 4 apresenta a distribuição das patentes depositadas por países e organizações, encontradas na base WIPO, para os termos. A maior quantidade de inovações entre todos os países é observada na China com 981 patentes (44,88%) e isso pode ser explicado por este país ser o mais populoso do mundo, além da grande quantidade de investimentos aplicados voltados para a ciência e tecnologia. Com relação ao Brasil não foi encontrado nenhuma patente associada a combinação dos termos, demonstrando a necessidade que o país tem de produzir maiores inovações neste campo de pesquisa.

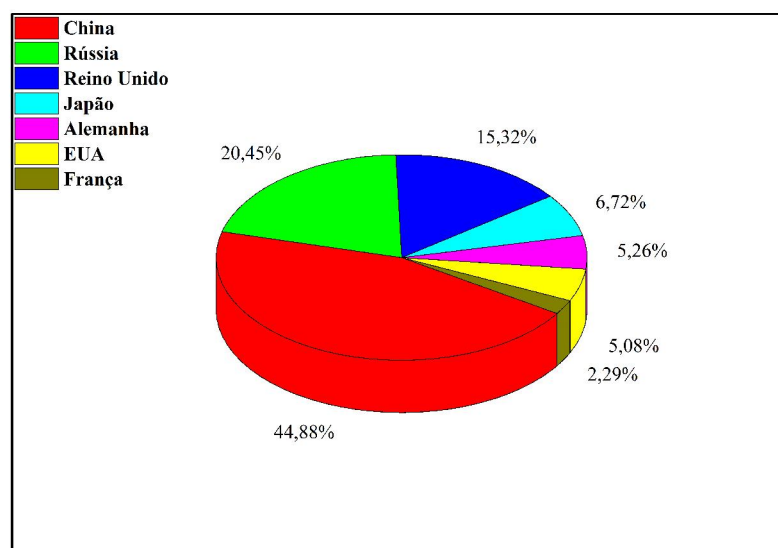


Figura 4 - Percentual de patente por países para o termo *Building and Clay* encontrado na base WIPO, sem filtro de tempo.

Dentre o total de patentes utilizando as palavras-chaves, *Building and Palygorskite*, *Antimicrobial activity and Clay*, *Antimicrobial activity and ZnO*, *Palygorskite and ZnO*, *Semiconductors and Clay* e fazendo exclusão de patentes repetidas nas diferentes bases de

dados, foram selecionadas 10 patentes que faziam alusão ao tema desse trabalho. A tabela 5 apresenta as informações relevantes destas patentes.

Tabela 5 - Dados relacionados as patentes encontradas, com alusão a PALI ou ZnO e suas propriedades

<b>N° da patente</b>	<b>Referência</b>	<b>Resumo</b>	<b>IPC</b>	<b>País</b>
US2015315078-A1; WO2015167900-A1	Feldman, Purcell, Tutbury, Fendley, Parker, Coetzee, Tutbury, Jr, Purcell Jr, Purcell, 2015.	Apresentou uma composição utilizada em material de construção na forma de concreto, cimento e argamassa, nesta formulação utilizou PALI e outras argilas melhorando a trabalhabilidade do produto.	C04B-028/04;  C04B-007/00	Estados Unidos
DE102005039298-A1	Fechner, Schultheis, Woelfel, Pichler-Wilhelm, Krause, 2007.	Apresentou uma mistura/pasta que fornece à cerâmica vítrea e vidros propriedades antimicrobianas, em sua formulação é apresentado ZnO e outros componentes.	C03C-021/00	Alemanha
JP6126244-A ; JP2573130-B2	Nihon Mizu Shori Giken Kk, 1994.	Patenteou um revestimento antimicrobiano para superfície de telhas, em que na composição possui ZnO.	B05D-005/00	Japão
CN107419866 (A)	Mengmeng; Kuibin; Shiwei, 2017.	Os autores patentearam uma telha de mármore com função antibacteriana. Fizeram uso de nanopartículas de ZnO, além disso o produto possui	C04B41/89; E04F13/075	China



		benefícios de ser livre de descoloração e toxina, duradouro e confiável.		
CN105478134 (A)	Junqiang, Lunguo, Dongsheng, 2016.	Utilizaram a PALI e outros componentes para formular um catalisador para purificar o ar à temperatura ambiente, e possui ampla aplicabilidade econômica nos mercados de materiais de construção.	B01D53/86; B01D53/94; B01J23/889	China
JP4300975-A ; JP3301620-B2	Tabei, Mita, Iijima, Yokoyama, 2002.	Os autores patentearam tintas antimicrobianas, compostas por ZnO e outros componentes, que possui ótima atividade antimicrobiana e sofrem redução na descoloração sob exposição à luz, além disso possuem ampla aplicabilidade.	C09D- 007/12	Japão
JP2004115422-A	INOUE, 2004.	Patenteou um material com propriedade antimicrobiana, em que na formulação há a presença de ZnO. Esse composto pode ser aplicado em materiais de revestimento, purificação de água, em cerâmicas entre outros.	A01N- 059/16	Japão
		Os autores apresentaram agentes antibacterianos na qual partículas finas de metal são suportadas por transportadores. Sua formulação contém ZnO	A01N- 059/16	Japão

JP7173022-A	Isobe, Shimizu, 1995.	entre outros óxidos, esse composto possui aplicações em roupas médicas, instrumentos domésticos, materiais de construção, etc.		
CN106335984-A	Li, 2017.	Patentaram um agente purificador de água, na formulação há a presença de PALI. Além disso, possui aplicação em tratamento de efluentes residuais e em materiais da construção civil.	C02F-001/52	China
GB2487773-A ; US2012201901-A1; GB2487773-B	Antelman, Goldsmith, Lampert, 2012.	Patentaram a formulação de um sólido biocompatível, composto por argilas esmectita, sepiolita e PALI, esse material possui ótima atividade antimicrobiana e possui aplicação principalmente na área médica.	A61K-009/00; A61K-033/38; A61K-009/00;	Estados Unidos

Considerando os resultados apresentados na Tabela 5, observou-se que as inovações compreendem, o uso da PALI e do ZnO principalmente relacionados a atividade antimicrobiana, demonstrando ainda, uma vasta gama de aplicações desses materiais. No entanto, conforme observado, nenhuma prospecção envolvendo a combinação da PALI e do ZnO, para utilização na construção civil foi encontrada. Assim sendo, constata-se ainda a necessidade de desenvolver estudos nessa área.

#### 4 CONCLUSÃO

A busca de anterioridade mostrou que as argilas são utilizadas com óxidos semicondutores, já que, estas proporcionam melhoria nas propriedades fotocatalítica de sistemas quando empregada como suporte catalítico. Além disso, essa combinação de materiais favorece a melhora da atividade antimicrobiana do material. Com relação aos artigos encontrados foi possível notar uma diversificação de trabalhos envolvendo paligorsquita e óxido de zinco, no entanto para aplicações na indústria da construção civil a quantidade de trabalho ainda é escassa. Considerando a busca de patentes, observou-se que essas inovações apresentam ainda maior concentração de depósitos para a China, enquanto que não foram encontrados resultados para o Brasil, na combinação de palavras-chave utilizadas. Dessa forma, de acordo com os fatos citados, é notória a necessidade de que esse campo de pesquisa ainda precisa ser desenvolvido.

## **5 REFERÊNCIAS**

Antelman, P., Goldsmith, D., Lampert, S. (2012). Solid formulation useful for treating e.g. skin infections, chronic and acute wounds, bedsores and skin ulcers in humans and animals, comprises topical antibiotic, humectant, viscosity-building agent, absorbefacient and water. GB2487773-A; US2012201901-A1; GB2487773-B.

Chen, D., Du, Y., Zhu, H., e Deng, Y. (2014). Synthesis and characterization of a microfibrinous TiO<sub>2</sub>-CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 285-291.

Chen, H., Namdeo, A., Bell, M. (2008). Classification of road traffic and roadside pollution concentrations for assessment of personal exposure. *Environ Modell Softw*, v. 23, p. 282-287.

Dantas, S. R. A., Vittorino, F., Loh, K. (2017). The effectiveness of TiO<sub>2</sub> additions to mortar to maintain initial conditions in terms of its reflectance to solar radiation. *Ambient. constr.*, v. 17(3), p. 39-56.

Diamanti, M.V., Ormellese, M., Pedefferri, M. (2008). Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 1349-1353.

Fechner, J.H., Schultheis, F., Woelfel, U., Pichler-Wilhelm, S., Krause, C. (2007). Mixture or paste for providing glass or vitreous ceramic with antimicrobial finish, e.g. for ceramic hob and domestic, medical, food and other industrial applications, contains sulfate, antimicrobial metal as oxide and organic matrix. DE102005039298-A1.

Feldman, S. B., Purcell, R. J., Tutbury P., Fendley, P., Parker, D.C., Coetzee, R., Tutbury, P. G., Jr. R.J.P., Purcell, Jr. R. J. F. P., Purcell, J.R.J. (2015). Composition used in form of concrete, cement paste and mortar for construction, comprises cementitious binder materials, and at least one of attapulgite, sepiolite and palygorskite, in specified weight ratio. US2015315078-A1; WO2015167900-A1.

Giken Kk, N. M. S. (1994). Antimicrobial coating of tile surface - by treating with acryll emulsion polymer, applying aq. soln. contg. acryll resin, inorganic layer and dispersing agent, etc. JP6126244-A; JP2573130-B2.

Gómez-Ortíz, N., De la Rosa-García, S., González-Gómez, W., Soria-Castro, M., Quintana, P., Oskam, G., Ortega-Morales, B. (2013). Antifungal Coatings Based on Ca(OH)<sub>2</sub> Mixed with ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Protection of Limestone Monuments. *Applied Materials & Interfaces*, v. 5(5), p. 1556-1565.

Guo, Y., Lin, S., Li, X., Liu, Y. (2016). Amino acids assisted hydrothermal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.*, v. 384, p. 83-91.

- Hadjltaief, B. H., Ameer, S. B., Costa, P. D., Zina, M. B., and Galvez, M. B. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay, *Appl. Clay Sci.*, v. 152, p. 148–157.
- Hadnadjev, M., Ranogajec, J., Petrovic, S., Markov, S., Ducman, V., Marinkovic-Neducin, R. (2010) Design of self-cleaning TiO<sub>2</sub> coating on clay roofing tiles. *Philosophical Magazine*, v. 90 (22), p. 2989-3002.
- He, X., Ouyang, J., Yang, H. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-functionalized ZnO/palygorskite†. (2013). *RSC Adv.*, v. 3, p. 20385-20390.
- Huo C., Yang, H. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. *Appl. Clay Sci.*, v. 50 p. 362-366, 2010.
- Inoue, T. (2004) Inorganic-type antimicrobial for use in e.g. coating material, plastic and rubber goods, consists of microparticles containing layers having different components of silver, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc. JP2004115422-A.
- Isobe, Y., Shimizu, T. (1995) Antibacterial agents. JP7173022-A.
- Junqiang, X., Lunguo, K., Dongsheng, Y. (2016) Applicable load-type catalyst for purifying air at room temperature. CN105478134 (A).
- Kumar, K., Gogoi, A., Kumari, D., Borah, R., Das, P., Mazumder, P., Tyagi, V. K. (2017). Review of Perspective, Problems, Challenges, and Future Scenario of Metal Contamination in the Urban Environment. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, v. 21(4).
- Lakbita, O., Rhouta, B., Maury, F., Senocq, F., Amjoud, M., Jada, A. Supported Photocatalyst Based on CuO–TiO<sub>2</sub>/Palygorskite Nanocomposite Material for Wastewater Treatment. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, v. 5, (2), p. 199-205, 2016.
- Li, J., Yan, L., Li, H., Li, W., Zha, F., Lei, Z. (2015). Underwater superoleophobic palygorskite coated meshes for efficient oil/water separation†. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, p. 14696-14702.

Li, Y. (2017) Water purifying agent useful for e.g. ultra-low effluent treatment for waste water, contains ferrous sulfate solution, waste liquid, polyacrylamide, hexamethylene diamine tetra-methylene phosphonic acid and oxidizing agente. CN106335984-A.

Loha, K., Gaylarde, C.C., Shirakawa, M.A. (2018). Photocatalytic activity of ZnO and TiO<sub>2</sub> ‘nanoparticles’ for use in cement mixes. *Construction and Building Materials*, v. 167, p. 853–859, 2018.

MacMullen, J., Zhang, Z., Radulovic, J., Herodotou, C., Totomis, M., Dhakal, H.N., Bennett, N. Titanium dioxide and zinc oxide nano-particulate enhanced oil-in-water (O/W) façade emulsions for improved masonry thermal insulation and protection. *Energy Build.*, v. 52, p. 86-92, 2012.

Mengmeng, G., Kuibin, Y., Shiwei, Y.I. (2017) Marble tile with antibacterial function. CN107419866 (A).

Saleiro, G. T., Cardoso, S. L., Toledo, R., Holanda, J. N. F. (2010). Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 56, p. 162-167.

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.*, v. 114, p. 9919-9986.

Setthaya, N, Chindaprasirt, P., Yin, S., Pimraksa, K. (2017). TiO<sub>2</sub>-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye. *Powder Technology*, v. 313, p. 417–426.

Sierra-Fernandez, A., De la Rosa-García, S. C., Gomez-Villalba, L. S., Gómez-Cornelio, S., Rabanal, M. E., Fort, R., Quintana, P. (2017). Synthesis, Photocatalytic, and Antifungal

Properties of MgO, ZnO and Zn/Mg Oxide Nanoparticles for the Protection of Calcareous Stone Heritage. *Applied Materials & Interfaces*, v. 9 (29), p. 24873-24886.

Silva, S.S., Magalhães, F., Sansiviero, M.T.C. (2010). Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>: testes fotocatalíticos. *Química Nova*, v. 33(1), p. 85-89.

Tabei, S., Mita M., Iijima, T., Yokoyama, M. (2002) Antimicrobial paint having reduced discolouration under light exposure - contains at least 1 of non-zeolite aluminosilicate, apatite and boric- and silicic-acid salts carrying antimicrobial metal. JP4300975-A ; JP3301620-B2.

Tenci, M., Rossi, S., Aguzzi, C., Carazo, E., Sandri, G., Bonferoni, M.C., Ferrari, F., Grisoli, P., Viseras, C., Caramella, C.M., Ferrari, F. (2017). Carvacrol/clay hybrids loaded into in situ gelling films. *Int. J. Pharm.*, v. 531(2), p. 676-688.

Yu, Z., Moussa, H., Liu, M., Chouchene, B., Schneider, R., Wang, W., Moliere, M., Liao, H. (2018). Tunable morphologies of ZnO films via the solution precursor plasma spray process for improved photocatalytic degradation performance. *Applied Surface Science*, v. 455, p. 970–979.

Zhang, Z., MacMullen, J., Dhakal, H.N., Radulovic, J., Herodotou, C., Totomis, M., Bennett, N. (2013). Biofouling resistance of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticulate silane/siloxane exterior façade treatments. *Build. Environ.*, v. 59, p. 47-55.

Zhang, Z., MacMullen, J., Dhakal, H.N., Radulovic, J., Herodotou, C., Totomis, M., Bennett, N. (2012). Enhanced water repellence and thermal insulation of masonry by zinc oxide treatment. *Energy Build.*, v. 54, p. 40-46.

# CAPÍTULO 2 - SUPRIMIDO



## 5 REFERÊNCIAS

- Abaira, R., Buffagni, E., Matoussi, A., Khmakhem, H., Ferrari, C. (2015). Synthesis and structural properties of vanadium doped zinc oxide. *Superlattices and Microstructures*, v. 86, p. 438-445.
- Akkari, M., Aranda, P., Rhaïem, H.B., Amara, A.B.H., Ruiz-Hitzky, E. (2016). ZnO/clay nanoarchitectures: synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. *Applied Clay Science*, v. 131, p. 131-139.
- Alias, S.S., Ismail, A.B., Mohamad, A.A. (2010). Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 499(2), p. 231-237.
- Almeida, L.R., Souza, J.S.N., Silva Filho, E.C., Osajima, J.A. (2016). Attapulgite Performance in the Degradation of the Yellow Bright Dye. *Materials Science Forum (Online)*, v. 869, p. 761-764.
- Alvarez, A., Santaren, J., Esteban-Cubillo, A., Aparicio, P. (2011). Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In *Developments in clay science*, v. 3, p. 281-298.
- Antonio, S.M.G., Iván, G.C.P., Luis, G.R.J. (2015). Influence of Chemically Treated Palygorskite Over the Rheological Behavior of Polypropylene Nanocomposites Influencia de paligorskita químicamente tratada sobre el comportamiento reológico de nanomateriales compuestos de polipropileno. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, v. 16(4), p. 491-501.
- Azam, A., Ahmed, A.S., Oves, M., Khan, M.S., Habib, S.S., Memic, A. (2012). Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*, v. 7, p. 6003-9.
- Babenko, L.P., Zholobak, N.M., Shcherbakov, A.B., Voychuk, S.I., Lazarenko, L.M., Spivak, M.Y. (2012). Antibacterial activity of cerium colloids against opportunistic microorganisms in vitro. *Mikrobiolohichnyĭ zhurnal*, v. 74(3), p. 54-62.

Bhuyan, D., Gogoi, A., Saikia, M., Saikia, R., Saikia, L. (2015). Facile synthesis of gold nanoparticles on propylamine functionalized SBA-15 and effect of surface functionality of its enhanced bactericidal activity against gram positive bacteria. *Materials Research Express*, v. 2, n. 7.

Biswas, B., Sarkar, B., Naidu, R. (2016). Influence of thermally modified palygorskite on the viability of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria. *Applied Clay Science*, v. 134, p. 153-160.

Biswick, T., Jones, W., Pacuła, A., Serwicka, E., Podobinski, J. (2009). Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO. *Solid State Sciences*, v. 11(2), p. 330-335.

Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H. (2012). Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 399, p. 1-10.

Boudriche, L., Chamayou, A., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H. (2014). Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography. *Powder Technology*, v. 254, p. 352-363.

Djouadi, D., Meddouri, M., Chelouche, A. (2014). Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution. *Optical Materials*, v. 37, p. 567-571.

Djouadi, D., Meddouri, M., Chelouche, A., Hammiche, L., Aksas, A. (2014). Structural and morphological characterizations of ZnO nanopowder synthesized by hydrothermal route using inorganic reactants. *Journal of Semiconductors*, v. 35, n. 12, p. 123001-1-123001-5.

- Elert, K., Pardo, E.S., Rodriguez-Navarro, C. (2015). Influence of organic matter on the reactivity of clay minerals in highly alkaline environments. *Applied Clay Science*, v. 111, p. 27–36.
- Elkhoshkhany, N., Essam, O., Embaby, A.M., Amira, M. (2018). Optical, thermal and antibacterial properties of tellurite glass system doped with ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, v. 214, p. 489-498.
- Ferreira, M.O.G., Leite, L.L.R., Lima, I.S., Barreto, H.M., Nunes, L.C.C., Ribeiro, A.B., Osajima, J.A., Silva Filho, E.C. (2016). Chitosan Hydrogel in combination with Nerolidol for healing wounds. *Carbohydrate Polymers*, v. 152, p. 409–418.
- Frost, R.L., Xi, Y., He, H. (2010). Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, p. 153–161.
- Gan, F., Zhou, J., Wang, H., Du, C., Chen, X. (2009). Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. *Water Research*, v. 43(11), p. 2907-2915.
- García-Romero, E., Suárez, M. (2013). Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. *Applied Clay Science*, v. 86, p. 129–144.
- Ghahari, S., Ghafari, E., Lu, N. (2017). Effect of ZnO nanoparticles on thermoelectric properties of cement composite for waste heat harvesting. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 755-763.
- Gonzalez, F., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I., Mendioroz, S., Pajares, J.A. (1989). Structural and textural evolution of Al-and Mg-rich palygorskites, I. Under acid treatment. *Applied Clay Science*, v. 4(4), p. 373-388, 1989.
- Graziani, L., Quagliarini, E., Osimani, A., Aquilanti, L., Clementi, F., Yéprémian, C., D'orazio M. (2013). Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal

growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. *Building and Environment*, v. 64, p. 38-45.

Guo, X., Qiu, F., Dong, K., Rong, X., He, K., Xu, J., Yang, D. (2014). Preparation and application of copolymer modified with the palygorskite as inhibitor for calcium carbonate scale. *Applied Clay Science*, v. 99, p. 187–193.

Han, J., Liang, X., Xu, Y., Xu, Y. (2015). Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by adsorption onto mercapto functionalized palygorskite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 23, p. 307–315.

Haider, A.J., AL- Anbari, R. H., Kadhim, G.R., Salame, C.T. (2017). Exploring potential Environmental applications of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles. *Energy Procedia*, v. 119, p. 332-345.

Hernández, A., Maya, L., Sánchez-Mora, E., Sánchez, E.M. (2007). Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ . *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 42(1), p. 71-78.

Huo, C., Yang, H. (2010). Synthesis and characterization of  $\text{ZnO/palygorskite}$ . *Applied Clay Science*, v. 50, n. 3, p. 362-366.

Jones, B.F., Galan, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 19(1), p. 631-674.

Jalvo, B., Faraldos, M., Bahamonde, A., Rosal, R. (2017). Antimicrobial and antibiofilm efficacy of self-cleaning surfaces functionalized by  $\text{TiO}_2$  photocatalytic nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas putida*. *Journal of hazardous materials*, v. 340, p. 160-170.

Krishnan, B., Mahalingam, S. (2017). Improved surface morphology of silver/copper oxide/bentonite nanocomposite using aliphatic ammonium based ionic liquid for enhanced biological activities. *Journal of Molecular Liquids*, v. 241, p. 1044-1058.

- Loh, K., Gaylarde, C.C., Shirakawa, M.A. (2018). Photocatalytic activity of ZnO and TiO<sub>2</sub> ‘nanoparticles’ for use in cement mixes. *Construction and Building Materials*, v. 167, p. 853–859.
- Lotfiman, S., Ghorbanpour, M. (2017). Antimicrobial activity of ZnO/silica gel nanocomposites prepared by a simple and fast solid-state method. *Surface and Coatings Technology*, v. 310, p. 129-133.
- Ma, J., Zhu, C., Xu, Y., Lu, J., Huang, L., Yang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of gaseous benzene with H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>/palygorskite composite catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015. Disponivel online. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.02.001>.
- Mayrinck, C., Raphael, E., Ferrari, J.L., Schiavon, M.A. (2014). Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, v. 6(5), p. 1185-1204.
- Middea, A., Spinelli, L.S., Souza Junior, F.G., Neumann, R., Gomes, O.F.M., Fernandes, T.L.A.P., Lima, L.C., Barthem, V.M.T.S., Carvalho, F.V. (2015). Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water. *Applied Surface Science*, v. 346, p. 232–239.
- Miranda, M. O., Araujo, F. P., Osajima, J. A., Silva Filho, E. C. (2016). Incorporation of Zirconium Oxide on the Surface of Palygorskite Clay for Photodegradation of Industrial Dye. *Materials Science Forum (Online)*, v. 869, p. 768-772.
- Motshekga, S.C., Ray, S.S., Onyango, M.S., Momba, M.N. (2013) Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. *Journal of hazardous materials*, v. 262, p. 439-446.

- Noeiaghaei, T., Mukherjee, A., Dhimi, N., Chae, S.R. (2017). Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies. *Construction and Building Materials*, v. 149, p. 575-586.
- Ogorodova, L., Viggasina, M., Melchakova, L., Krupskaya, V., Kiseleva, I. (2015). Thermochemical study of natural magnesium aluminum phyllosilicate: palygorskite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 89, p. 205-211, 2015.
- Park, M., Choi, C.L., Seo, Y.J., Yeo, S.K., Choi, J., Komarneni, S., Lee, J.H. (2007). Reactions of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  with Mg/Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, v. 37(1-2), p. 143-148.
- Rani, S., Suri, P., Shishodia, P.K., Mehra, R.M. (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92(12), p. 1639-1645.
- Revathi, T., Thambidurai, S. (2018). Immobilization of ZnO on Chitosan-Neem seed composite for enhanced thermal and antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*, v. 29(6), p. 1445-1454.
- Rivera-Garza, M., Olguin, M.T., Garcia-Sosa, I., Alcantare, D., Rodriguez-Fuentes, G. (2000). Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 39, p. 431-444.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Applied Clay Science*, v. 134, p. 95-102.
- Saleiro, G.T., Cardoso, S.L., Toledo, R., Holanda, N.F. (2010). Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. *Cerâmica*, v. 56, p. 162-167.

- Shi, D., Cheng, J.P., Liu, F., Zhang, X.B. (2010). Controlling the size and size distribution of magnetite nanoparticles on carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 502(2), p. 365-370.
- Shuali, U., Steimberg, S., Yariv, M., Muller, M., Kahr, G., Rub, A. (1987). The adsorption of amines by sepiolite and palygorskite. In *Proc. Euroclay'87, Sevilla*, p. 502-503.
- Singh, V.P., Sandeep, K., Kushwaha, H.S., Powar, S., Vaish, R. (2018). Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites. *Construction and Building Materials*, v. 158, p. 285-294.
- Suárez, M., Garcia-Romero, E. (2006). FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, v. 31(1-2), p. 154-163.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A., Roques C. (2014). Antibacterial activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst alone or in coatings on *E. coli*: the influence of methodological aspects. *Coatings*, v. 4, n. 3, p. 670-686.
- Wang, J., Wang, A., Tian, X., Wang, H., Xu, M., Yang, L. (2017). Development of palygorskite-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites as a novel solid acid catalyst for the esterification of acetic acid with n-butanol. *Applied Clay Science*, v. 135, p. 596-602.
- Wang, W., Tian, G., Zong, L., Wang, Q., Zhou, Y., Wang, A. (2016). Mesoporous hybrid Zn-silicate derived from red palygorskite clay as a high-efficient adsorbent for antibiotics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 317-325.
- Wang, Y., Shi, J., Wu, R., Li, X., Zhao, Y. (2016). Room-temperature CO oxidation over calcined Pd-Cu/palygorskite catalysts. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 126-131.
- Xavier, K.C., Santos, M.S., Osajima, J.A., Luz, A.B., Fonseca, M.G., Silva Filho, E.C. (2016). Thermally activated palygorskites as agents to clarify soybean oil. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 338-347.

Xavier, K.C.M., Santos, M.S.F., Santos, M.R.M.C., Oliveira, M.E.R., Carvalho, M.W.N.C., Osajima, J.A., Silva Filho, E.C. (2014). Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition. *Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v. 17, p. 3-08.

Xu, J., Wang, W., Wang, A. (2017). Stable formamide/palygorskite nanostructure hybrid material fortified by high-pressure homogenization. *Powder Technology*, v. 318, p. 1-7.

Yan, W., Liu, D., Tan, D., Yuan, P., Chen, M. (2012). FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 97, p. 1052-1057.

Yang, F., Sun, S., Chen, X., Chang, Y., Zha, F., Le, Z. (2016). Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  from water. *Applied Clay Science*, v. 123, p. 134-140.

Zhang, J., Shao, Y., Hsieh, C.T., Chen, Y.F., Su, T.C., Hsu, J.P., Juang, R.S. (2017). Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles onto fluorinated carbon fabrics for contaminant removal and oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, v. 174, p. 312–319.

Zhang, L., Liu, J., Tang, C., Lv, J., Zhong, H., Zhao, Y., Wang, X. (2011). Palygorskite and  $SnO_2$ – $TiO_2$  for the photodegradation of phenol. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 68–73.

Zhang, L., Lv, F., Zhang, W., Li, R., Zhong, H., Zhao, Y., Zhang, Y., Wang, X. (2009). Photo degradation of methyl orange by attapulgite– $SnO_2$ – $TiO_2$  nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 294-300.

Zhang, W., Li, M., Wang, J., Zhao, Y., Zhou, S., Xing, W. (2017). Heterogeneous poly (ionic liquids) catalyst on nanofiber-like palygorskite supports for biodiesel production. *Applied Clay Science*, v. 146, p. 167-175.



Zhang, Y., Wang, W., Mu, B., Wang, Q., Wang, A. (2015). Effect of grinding time on fabricating a stable methylene blue/palygorskite hybrid nanocomposite. *Powder Technology*, v. 280, p. 173–179.

Zhao, D., Zhou, J., Liu, N. (2007). Surface characteristics and photoactivity of silver modified palygorskite clays coated with nanosized titanium dioxide particles. *Materials Characterization*, v. 58, p. 249-255.

Zhu, J., Zhang, P., Wang, Y., Wen, K., Su, X., Zhu, R., He, H., Xi, Y. (2017). Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, v. 159, p. 60-67.

Zhu, Y., Chen, T., Liu, H., Xu, B., Xie, J. (2016). Kinetics and thermodynamics of Eu(III) and U(VI) adsorption onto palygorskite. *Journal of Molecular Liquids*, v. 219, p. 272-278.