

## DESENVOLVIMENTO DE ECOMATERIAIS: MATERIAIS POROSOS PARA APLICAÇÃO EM GREEN CHEMISTRY (QUÍMICA VERDE)

**Iara de Fátima Gimenez, Odair Pastor Ferreira e Oswaldo Luiz Alves\***

LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química UNICAMP, CP 6154 Campinas, SP 13081-970, Brasil

Este Capítulo trata do desenvolvimento de materiais porosos, no contexto dos chamados ecomateriais tendo por base as idéias e concepções da *Green Chemistry* (Química Verde). Para tanto procurou-se destacar, de maneira sucinta, os conceitos necessários para o entendimento do texto. Assim, são apresentados os diferentes aspectos relacionados às principais idéias e concepções ligadas aos ecomateriais e à Química Verde. Os materiais porosos são tratados de forma geral e, em seguida, são consideradas as famílias dos vidros e vitrocerâmicas porosas e das argilas, nestas últimas, enfoque maior é dado às argilas aniônicas. São apresentados 3 estudos de caso, realizados no LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido, do Instituto de Química da UNICAMP (Brasil). O primeiro mostra como utilizar os vidros porosos funcionalizados, com compostos organometálicos contendo ligação metal-metal, para a construção de um Sistema Químico Integrado (SQI), a fim de que funcione como sensor para SO<sub>2</sub>. No segundo, apresentam-se os resultados da utilização de vitrocerâmicas porosas, a base de fosfato, contendo a peroxidase de rabanete Horseradish HRP VI, na remediação de efluentes da indústria papelreira. Por último é apresentada a utilização de argilas aniônicas sintéticas na descoloração de efluentes de indústrias têxteis. Na parte final é feita uma avaliação das novas perspectivas de aplicação dos ecomateriais, contextualizadas na questão do meio ambiente, apontando-se também para os gargalos científicos que precisam ser superados.

## 1. ECOMATERIAIS E QUÍMICA VERDE

O desenvolvimento da pesquisa voltada para o estudo de materiais para aplicação em meio ambiente, os chamados *ecomateriais*, tem como base a idéia de que os mesmos podem minimizar os efeitos adversos sobre o meio ambiente, mantendo além de uma aceitável performance um preço competitivo. [1] O conceito de ecomaterial foi proposto no Japão, um ano antes da Conferência Rio 1992, com base em grande discussão entre cientistas de materiais e engenheiros. [2]

Na categoria ecomateriais, vários tipos de materiais podem ser considerados. Dentre eles, destacamos: i) materiais livres de componentes tóxicos; ii) materiais concebidos segundo uma estratégia planejada de seu fim de ciclo (biodegradáveis, por exemplo); iii) materiais que incorporam vários tipos de resíduos, evitando sua proliferação no meio ambiente; iv) materiais produzidos a partir de fontes renováveis ou sustentáveis; v) materiais produzidos com baixos impactos ambientais e, vi) materiais com funções planejadas, voltadas para o meio ambiente.

O item vi do parágrafo anterior, diz respeito ao planejamento racional que deve ser observado na preparação dos materiais, dentro da perspectiva das funções e aplicações desejadas. Neste caso específico, podemos destacar a preparação de catalisadores, sensores e materiais para remediação de efluentes. Tais aplicações, por sua vez, estão aderentes ao contexto da Química Verde, caracterizado pelos seguintes aspectos:

- importância do desenvolvimento de materiais superadsorventes, para a remediação direta de poluentes, através da adsorção de contaminantes presentes em meio aquoso ou na atmosfera, dado o grande volume de poluição já instalado;
- necessidade da substituição de processos incompatíveis com o desenvolvimento sustentável: geradores de grandes volumes de resíduos, de resíduos tóxicos e que levam ao esgotamento de recursos naturais não-renováveis de matérias-primas e energia. Isto pode ser concretizado pela preparação de novos catalisadores que permitam a proposição de rotas alternativas, com a conseqüente redução do impacto ambiental. Os catalisadores também podem trazer vantagens adicionais: propiciar a redução da escala das plantas industriais; permitir a geração do mesmo produto através de um número menor de etapas de produção;
- monitoramento de emissões, como atitude preventiva, tanto do ponto de vista da detecção de vazamentos, quanto da manutenção aceitável do teor médio das emissões. Os materiais porosos podem ser utilizados como matrizes para a imobilização de espécies ativas, tanto para remediação de efluentes, quanto para o monitoramento e sensoriamento de poluentes.

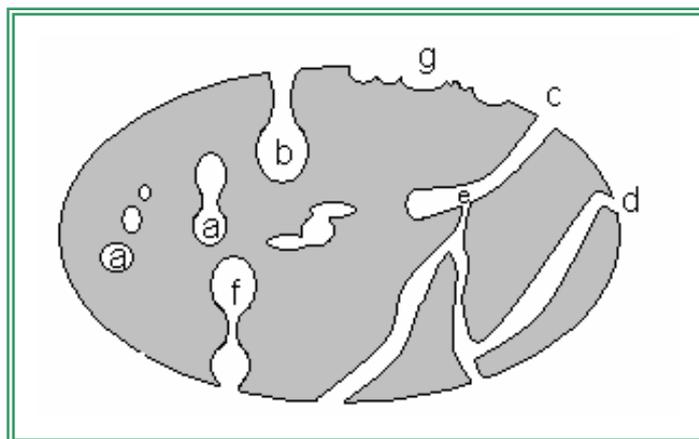
As pesquisas realizadas no Laboratório de Química do Estado Sólido vêm sendo desenvolvidas em aderência com estas concepções gerais, sobretudo focalizando os ecomateriais e, dentre eles, os sólidos porosos. Neste contexto, destacamos os materiais lamelares, as vitrocerâmicas porosas e os vidros porosos.

É oportuna apresentação de breve introdução sobre as características gerais destas famílias de sólidos porosos, a fim de se ilustrar como a compreensão de suas estruturas, formação e papel dos diferentes componentes podem auxiliar na elaboração programada das propriedades e aplicações em problemas ambientais.

## 2. SÓLIDOS POROSOS

A rigor, qualquer sólido apresenta um grau de porosidade, detectável ou não, resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre suas propriedades físicas, tais como: densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância industrial, por exemplo, no design de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas.

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 1 podem ser vistos vários tipos de poros abertos (b, c, d, e, f, g) e fechados (a). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (f) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Os poros também podem ser interconectados, como mostrado em (e). Outra forma de classificação dos poros é de acordo com sua forma: gargalo de garrafa (b), cilíndricos (c), afunilados (d) e irregulares (f). A rugosidade da superfície (g) também pode ser considerada como porosidade. A IUPAC recomenda uma classificação para as faixas de tamanho, considerando as propriedades de adsorção. Assim, têm-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2 nm – 50 nm) e macroporos (> 50 nm). [3] Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, na medida que resultam dos limites das técnicas de caracterização. Apesar disso, tal classificação tem sido aceita e empregada dentro da perspectiva da aplicação destes materiais.



**Figura 1.** Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.

A porosidade pode ser uma característica inerente da estrutura cristalina, como no caso dos zeólitos e dos materiais lamelares. Em tais casos, a porosidade intracristalina geralmente assume dimensões moleculares, apresentando arranjos bastante regulares. A presença de poros pode resultar, ainda, da consolidação de pequenas partículas de géis ou cerâmicas (coalescência e sinterização) ou da remoção de elementos da estrutura original. Este último caso é chamado de subtrativo, uma vez que tem lugar quando da saída de gases, durante o aquecimento de um material, ou com a dissolução seletiva de componentes de sólidos multifásicos, como ocorre na preparação de vidros e vitrocerâmicas porosas. [4]

## 2.1 Vidros e Vitrocerâmicas Porosas

Podemos definir um vidro como sendo um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea. Sólidos não-cristalinos são todos aqueles materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. [5] Considerando-se o aspecto termodinâmico, quando um sólido não-cristalino apresenta o fenômeno de transição vítrea ( $T_g$ ), este é um vidro. Conseqüentemente, sólidos não-cristalinos que não exibem o fenômeno de transição vítrea são sólidos amorfos. O fenômeno da transição vítrea ocorre a uma temperatura característica e, assim como a cristalização e a fusão, é um dos parâmetros importantes que caracterizam um vidro. É na transição vítrea que o material passa do estado vítreo para o chamado estado viscoelástico, quando ocorre uma mudança brusca em sua capacidade calorífica e passa a apresentar mais graus de liberdade do ponto de vista da termodinâmica estatística, o que se traduz na chamada relaxação estrutural das cadeias formadoras do vidro. [6] Visualmente, acima da transição vítrea alguns vidros passam a apresentar um comportamento reológico como se fosse uma combinação de um sólido elástico (estabilidade de forma) com um fluido viscoso (escoamento mensurável com o tempo).

Quando se fala em cadeias formadoras de um vidro, deve-se entender que neste tipo de material é possível identificar unidades básicas que se repetem no espaço, por exemplo, tetraedros  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{PO}_4$ . [7] Relativamente às distâncias e ângulos de ligação, todas as unidades são praticamente idênticas, mas o modo como se ligam covalentemente umas às outras é totalmente aleatório, por isso se diz que um vidro possui ordem apenas à curta distância. O resultado do encadeamento covalente destas unidades é chamado de cadeia formadora do vidro e apenas determinados elementos químicos são capazes de formá-las de maneira estável (formador de rede, por exemplo: Si, P, B, Ge).

Um vidro tratado termicamente, a temperaturas próximas ou acima de sua  $T_g$ , pode sofrer transições de fase, com a separação de uma segunda fase vítrea (quando se segregam fases com formadores de rede distintos) ou de fases cristalinas. [8]

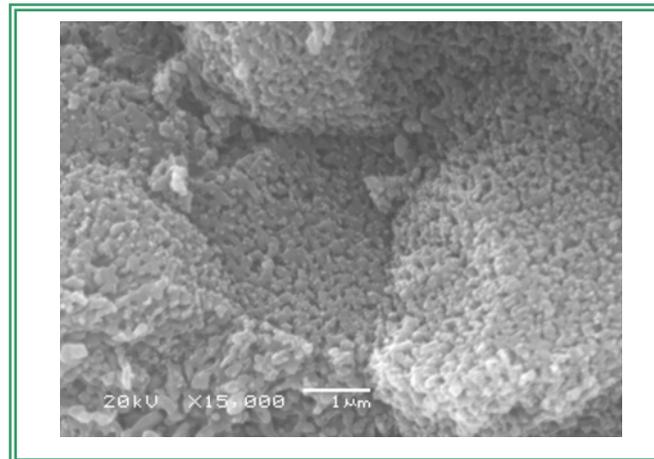
Um exemplo do primeiro caso é um vidro de composição média 75%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , com 5% restantes correspondentes a uma mistura de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que pode separar uma fase rica em sílica e outra em bórnia e metais alcalinos. Quando colocado em meio ácido, a fase rica em bórnia é dissolvida, formando um vidro poroso conhecido como vidro poroso Vycor (PVG), composto por cerca de 96% de sílica [9].

Quando do aquecimento de um vidro ocorre a separação de fases cristalinas, temos a formação de vitrocerâmicas. Um material cerâmico pode ser entendido como aquele que apresenta periodicidade a médias e longas distâncias, caracterizadas por reflexões detectáveis pela difração de raios-X. O termo vitrocerâmica, neste contexto, é entendido como todo o material preparado pela cristalização controlada de um vidro precursor. Tais materiais podem ser mono ou multifásicos podendo, ainda, conter fases vítreas residuais. Geralmente, quando da transformação do vidro para a vitrocerâmica a peça perde a transparência tornando-se opaca.

A composição do vidro precursor pode ser ajustada de modo que, durante o tratamento térmico, formem-se materiais multifásicos, cujos componentes sejam segregados entre si, apresentando morfologias contínuas. Assim, se uma das fases puder ser removida por lixiviação, abre-se a possibilidade da obtenção de um material poroso (Figura 2).

O material vitrocerâmico pode ser planejado racionalmente, de modo a ter propriedades físicas e químicas convenientes, de acordo com a aplicação desejada. A grande vantagem de se utilizar um vidro precursor para a obtenção de uma cerâmica é a moldagem das peças na etapa de preparação do vidro, cuja forma não é alterada significativamente durante a cristalização e lixiviação. A possibilidade de se controlar a cristalização, através das variáveis

de tratamento térmico, também é crucial para a natureza química e microestrutural das fases formadas.



**Figura 2.** Imagem SEM (fratura) mostrando a estrutura de poros de uma peça de vitrocerâmica a base  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , derivada de vidro  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ , após a lixiviação em meio ácido.

Um caso especial de vitrocerâmicas é aquele em que estas são formadas a partir de vidros fosfatos, que apresentam biocompatibilidade, podendo ser usadas como próteses ósseas ou para imobilização de moléculas bioativas. [10] A natureza química dos grupamentos fosfato é bastante favorável para a ocorrência de interações entre o suporte e as espécies biológicas imobilizadas, promovendo a estabilização das mesmas. Tal observação tem fortes implicações quando se trata da busca de materiais benignos, do ponto de vista ambiental.

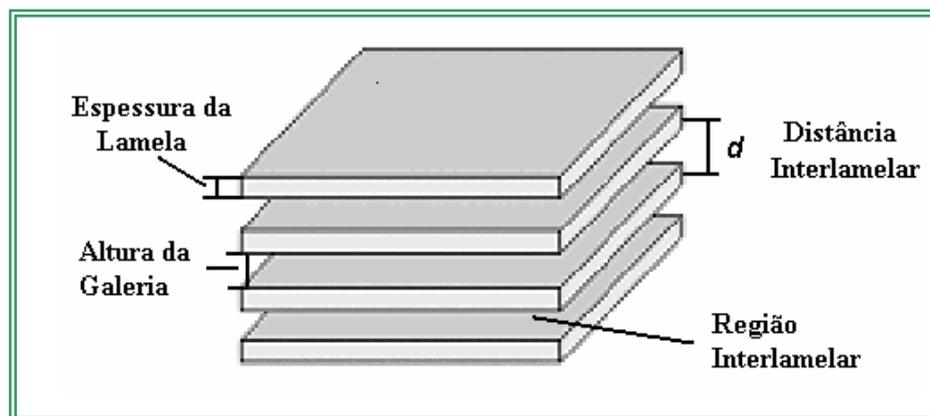
## 2.2 Sólidos com Estrutura Lamelar

Do ponto de vista estrutural, os sólidos conhecidos como lamelares são formados pelo empilhamento de planos – lamelas – que são, na sua maioria, constituídos por átomos ligados covalentemente. A principal característica de tal classe de sólidos é seu forte caráter anisotrópico, que deriva do fato das ligações *intralamelares* serem muito mais intensas do que as ligações *interlamelares*. Formalmente, segundo a IUPAC: “Um composto lamelar é um material cristalino onde os átomos em uma lamela estão ligados por ligações químicas enquanto os átomos de lamelas adjacentes interagem por forças físicas”. [11] Nestes materiais uma unidade lamelar pode ser vista como uma macromolécula planar gigante, enquanto o sólido pode ser considerado como um cristal formado pelo empilhamento destas macromoléculas planares (Figura 3).

Em um composto lamelar a distância entre duas lamelas adjacentes é chamada de *distância interlamelar* sendo representada pela letra  $d$  (Figura 3). Os valores de distância interlamelar dependem da natureza do composto, entretanto, podem assumir valores típicos na faixa de 3-20 Å. Como exemplos podemos citar o grafite com 3,35 Å e as esmectitas (argilas naturais) com cerca de 10 Å. Quando a espessura da lamela é subtraída da distância interlamelar, a distância livre entre os planos adjacentes é chamada de *altura da galeria*. Por outro lado, o espaço livre entre duas lamelas adjacentes é chamado de *região interlamelar* (Figura 3).

Com relação à natureza das lamelas, um sólido lamelar poderá apresentar lamelas eletricamente neutras (não carregadas) ou carregadas com cargas fixas, negativas ou positivas. Um dos materiais lamelares mais conhecidos, com lamelas eletricamente neutras é o grafite.

Como exemplos mais representativos de sólidos lamelares carregados temos algumas argilas. [12] Todavia, a classe de materiais lamelares não se restringe apenas às argilas e ao grafite. Muitos outros exemplos de tais materiais (sintéticos) podem ser destacados: sulfetos de metais de transição  $[MS_2, M = Mo, W, Ta]$ , hidrogenofosfatos de metais tetravalentes  $[M(IV)(HPO_4)_2 \cdot xH_2O, M = Zr, Ti, Sn, Ce]$ ; organofosfonatos de metais tetravalentes  $M(IV)(RPO_3)_2 \cdot xH_2O, M = Zr, Sn, Ti$  e  $R = \text{fenil, 2-carboxietil}$ ,  $FeOCl$ , entre outros. [13-15]



**Figura 3.** Representação esquemática de um sólido lamelar. A distância interlamelar  $d$ , para a maioria dos sólidos lamelares, está compreendida na faixa de 3-20 Å.

Os sólidos lamelares são também caracterizados por sua capacidade de realizarem *reações de intercalação*. A intercalação pode ser definida como a inserção de uma espécie convidada na região interlamelar de um sólido lamelar hospedeiro, com preservação da estrutura lamelar. [11] Não há restrição à natureza da espécie química a ser intercalada. O composto resultante da reação de intercalação é chamado de *composto de intercalação*.

Num sólido lamelar, com lamelas não carregadas, tais unidades, geralmente, são mantidas unidas por forças de van der Waals. As reações de intercalação podem ocorrer quando é fornecida ao sistema energia suficiente para vencer as interações das lamelas adjacentes e quando a espécie química convidada (espécie a ser intercalada) interage com as lamelas, de tal maneira que a estrutura final seja estabilizada. Uma característica essencial dos processos de intercalação, a qual tem sido alvo de interesse, está no fato de tanto o hospedeiro quanto o convidado sofrerem perturbações, sutis ou extremas, nas suas propriedades físicas, químicas, eletrônicas ou ópticas, como decorrência das interações convidado-hospedeiro. [13]

### 2.2.1 Argilas: características e propriedades de interesse

Como comentado na seção precedente, as argilas constituem uma extensa classe de materiais lamelares e, certamente, estão entre os primeiros materiais lamelares com os quais o homem teve contato. Tais sólidos lamelares podem ser constituídos por lamelas neutras, como é o caso da kaolinita, ou então formados por lamelas carregadas negativa ou positivamente.

Argilas que possuem lamelas carregadas negativamente apresentam cátions em sua região interlamelar, para compensar as cargas negativas, sendo conhecidas como *argilas catiônicas*. Exemplos destas são a montmorilonita, a vermiculita e a muscovita. As argilas que apresentam lamelas carregadas positivamente possuem ânions em seu ambiente interlamelar e são chamadas de *argilas aniônicas*. Entre estas, exemplo mais conhecido é a hidrotalcita, um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, de fórmula  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$  [16].

Do mesmo modo que em outros sólidos lamelares, as reações de intercalação também podem ser realizadas nas argilas, de tal forma que o íon (ânion ou cátion), originalmente

presente na região interlamelar, seja trocado por outras espécies químicas carregadas (negativamente ou positivamente). Tais reações são conhecidas como reações de intercalação *via* troca iônica. Assim, se uma argila aniônica for colocada em contato com uma solução contendo um ânion de natureza diferente daquele presente na região interlamelar, dar-se-á uma redistribuição das duas espécies. Se o processo de troca iônica não for muito lento, o ânion original poderá ser completamente trocado por outro. O mesmo procedimento vale para as argilas catiônicas. Reações de troca iônica em argilas catiônicas e aniônicas estão representadas nas Equações 1 e 2, respectivamente,



onde:  $A$  representa as argilas;  $C^{n+}$  e  $A^{n-}$  representam os cátions e ânions, respectivamente, presentes na região interlamelar das argilas aniônicas e catiônicas com  $n$  cargas; e  $I^{n+}$  e  $I^{n-}$  representam os cátions ou ânions convidados com  $n$  cargas.

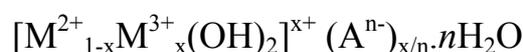
As argilas também podem adsorver espécies químicas em sua superfície externa. Tal fato se deve à natureza da superfície externa destes materiais que, de forma simplificada, podem apresentar cargas residuais, oxigênios e grupos hidroxilas terminais. As espécies químicas podem ser adsorvidas através de forças eletrostáticas ou forças fracas como as ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Porém, a adsorção por um adsorvente (sólido), de uma substância presente em uma solução, não é um processo simples, estando várias interações envolvidas: interações entre o adsorbato (substância adsorvida) e a superfície do adsorvente; entre as moléculas do solvente e a superfície do adsorvente; entre o adsorbato e as moléculas do solvente e a natureza dos sítios de adsorção. [17]

É importante reconhecer que, com o aumento do conhecimento químico dos sólidos lamelares naturais, muitos compostos puderam ser sintetizados por métodos de preparação relativamente simples e que utilizam insumos de baixo custo. Devido às características químicas e físicas descritas, os materiais lamelares podem ser planejados e sintetizados para que assim venham a ter aplicações ambientais como, por exemplo, na remediação de efluentes, tirando partido tanto das reações de intercalação como da adsorção das espécies químicas pela superfície.

O desenvolvimento de materiais porosos com alta capacidade de adsorção e que possam ser reutilizados ou reciclados vem se tornando um grande desafio, principalmente quando os conceitos envolvidos na Química Verde são levados em conta. Assim, haverá economia de matérias-primas e energia e, ainda, redução da quantidade de resíduos gerados. Dentre os materiais que têm grandes perspectivas nesta direção estão, sem dúvida, as argilas aniônicas. [18]

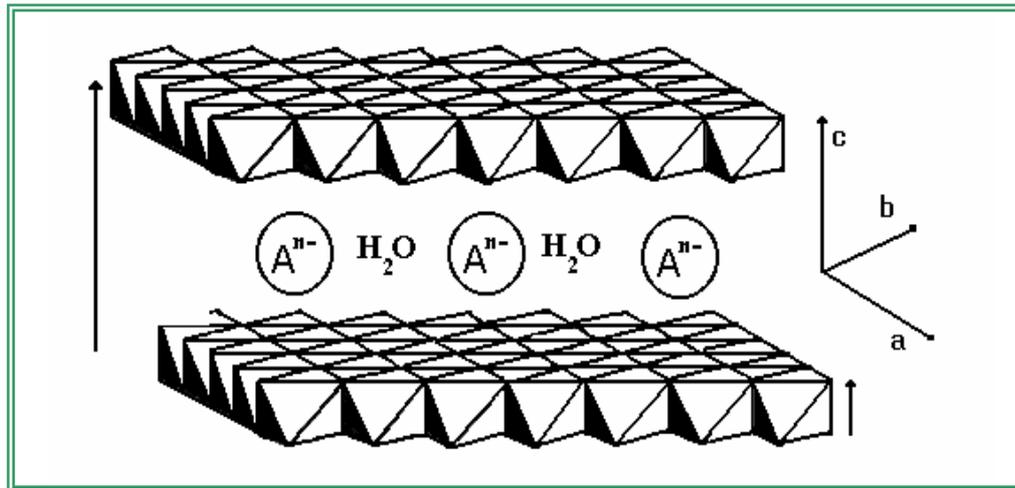
### 2.2.2 Um exemplo especial: as argilas aniônicas sintéticas

É oportuno, aqui, retomarmos o caso das argilas aniônicas, também conhecidas como compostos *tipo hidrotalcita*, ou apenas *hidrotalcitas*. A ocorrência natural de tais compostos é bastante rara, contudo podem ser sintetizados facilmente, tanto em escala laboratorial quanto em nível industrial, pelo método de co-precipitação. Tais compostos apresentam a fórmula geral. [19]



onde  $M^{2+}$  são cátions metálicos divalentes (geralmente  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ),  $M^{3+}$  são cátion trivalentes (geralmente  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ) e  $A^{n-}$  são os ânions com  $n$  cargas negativas, os quais compensam as cargas positivas das lamelas.

As cargas positivas nas lamelas ocorrem devido a uma substituição isomórfica do  $M^{2+}$  por um  $M^{3+}$ , levando ao excesso de uma carga positiva por unidade atômica substituída, logo a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  determinará a densidade de carga nas lamelas. As unidades lamelares são formadas por octaedros que compartilham suas arestas possuindo, em seus centros, cátions metálicos e, em seus vértices, grupos hidroxila. Além de ânions, a região interlamelar contém moléculas de água (Figura 4).



**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura das argilas aniônicas. A distância interlamelar  $d$  depende do tamanho do ânion presente na região interlamelar. Para a hidrotalcita,  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ ,  $d$  é da ordem de 7,6 Å e a espessura da lamela de 4,8 Å [20].

Uma grande variedade de argilas aniônicas pode ser sintetizada através da combinação de diferentes cátions ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ) e ânions, além da razão  $M^{2+}/M^{3+}$ , a qual será responsável pela capacidade de troca iônica, isto é, a quantidade de ânions necessária para neutralizar todas as cargas positivas presentes nas lamelas. Quanto menor a razão entre o  $M^{2+}/M^{3+}$ , maior a densidade de carga nas lamelas e, conseqüentemente, maior a capacidade de troca iônica. Existe, porém, um valor mínimo limite para tal razão que se encontra próximo de dois. As características específicas das diversas argilas aniônicas serão determinadas pela natureza dos cátions e ânions formadores do material.

Muitas espécies químicas carregadas negativamente têm sido intercaladas nas argilas aniônicas, *via* troca iônica, como, por exemplo, carboxilatos, fosfonatos, polímeros, polioxometalatos e ânions inorgânicos em geral. [20]

Uma propriedade bastante interessante de algumas argilas aniônicas é sua capacidade de recuperar a estrutura lamelar, após uma etapa de decomposição térmica, na qual é formado um oxi-hidróxido misto, pela simples adição do produto de decomposição em água ou uma solução aquosa contendo um ânion de interesse. [21] Tal propriedade é conhecida como *Efeito Memória*. Contudo, este efeito somente é observado até determinadas temperaturas de tratamento térmico, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível, devido à formação de fases estáveis como o óxido misto  $M^{2+}M_2^{3+}O_4$  e o óxido  $M^{2+}O$ . As temperaturas de tratamento dependerão dos metais formadores da estrutura e dos ânions presentes na região interlamelar da argila. [19]

Uma vez que exista, em um meio aquoso, uma substância aniônica poluente apresentando alta solubilidade em água, materiais tipo hidrotalcita podem ser usados para remover tais substâncias tóxicas. A substância poderá ser removida tanto por troca iônica como por adsorção em sua superfície externa. Além disso, os produtos de decomposição de argilas aniônicas também podem ser utilizados na remoção de poluentes presentes em meio aquoso, aproveitando a propriedade de reconstrução estrutural (Efeito Memória). Tal propriedade também poderá fornecer as condições para a reutilização do material adsorvente, o que se caracteriza como ponto altamente relevante, se considerarmos os aspectos focalizados pela Química Verde.

### 3. ESTUDOS DE CASOS DE APLICAÇÕES DE MATERIAIS POROSOS

#### 3.1 Sistema Químico Integrado (SQI) Para Detecção de Dióxido de Enxofre

Este exemplo relata o uso de um material poroso em uma aplicação ambiental, envolvendo a imobilização do composto dimérico de paládio monovalente  $[Pd_2Cl_2(dppm)_2]$  - dppm = bis(difenilfosfino)metano,  $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$  -, no vidro poroso Vycor (PVG) para a detecção de  $SO_2$ . Neste caso trata-se da modificação da superfície do material poroso por uma espécie ativa, de modo a conferir funcionalidade ao PVG, formando o SQI PVG/ $Pd_2Cl_2(dppm)_2$ . O vidro poroso utilizado (Vycor) é disponível comercialmente, sendo o composto de paládio sintetizado segundo a rota descrita por Balch e colaboradores. [22a] A preparação do SQI envolve imersão de peças do vidro poroso em uma solução do composto de paládio, à temperatura ambiente, seguido da eliminação do solvente. [23]

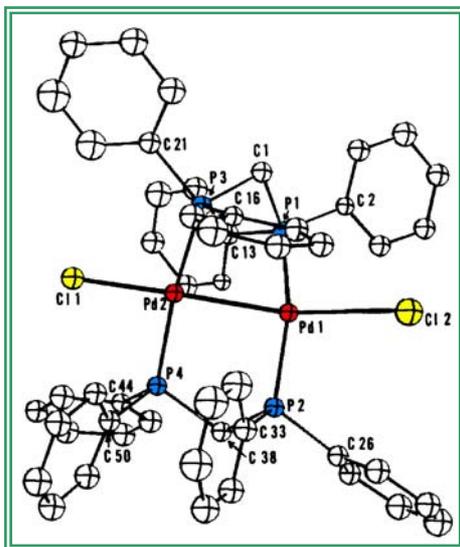
A influência de  $SO_2$  no ambiente representa um grave problema, uma vez que tal gás, que pode ser gerado por indústrias, por queima de combustíveis fósseis e outras fontes, dá origem à chuva ácida e ao chamado *smog* fotoquímico. As medidas de concentração deste gás são feitas por métodos automáticos, que podem detectar concentrações da ordem de ppb. Não obstante à sensibilidade, tais medidores são dispendiosos, requerem manutenção e os custos de energia são bastante elevados.

Há, na área de Química Verde, uma grande preocupação com o desenvolvimento de novas metodologias analíticas para o monitoramento, em tempo real, de processos industriais. A capacidade de monitoramento em tempo real dispensa a abordagem comum da coleta da amostra e transporte a um laboratório central, minimizando o tempo (o que, em muitos casos, evita que desastres de grandes proporções se instalem) e os custos. Dentro deste contexto, podem ser citados os sensores ópticos para meios gasosos, baseados em moléculas indicadoras adsorvidas em suportes porosos. Os sensores ópticos são bastante promissores para o monitoramento remoto de parâmetros ambientais, uma vez que é possível conectar o elemento sensível ao sistema de leitura por meio de fibras ópticas. [24]

Algumas propriedades dos vidros porosos baseados em sílica, tais como transparência óptica na região do visível e elevada área superficial, apontam tais materiais como adequados para o desenvolvimento de elementos sensíveis a gases.

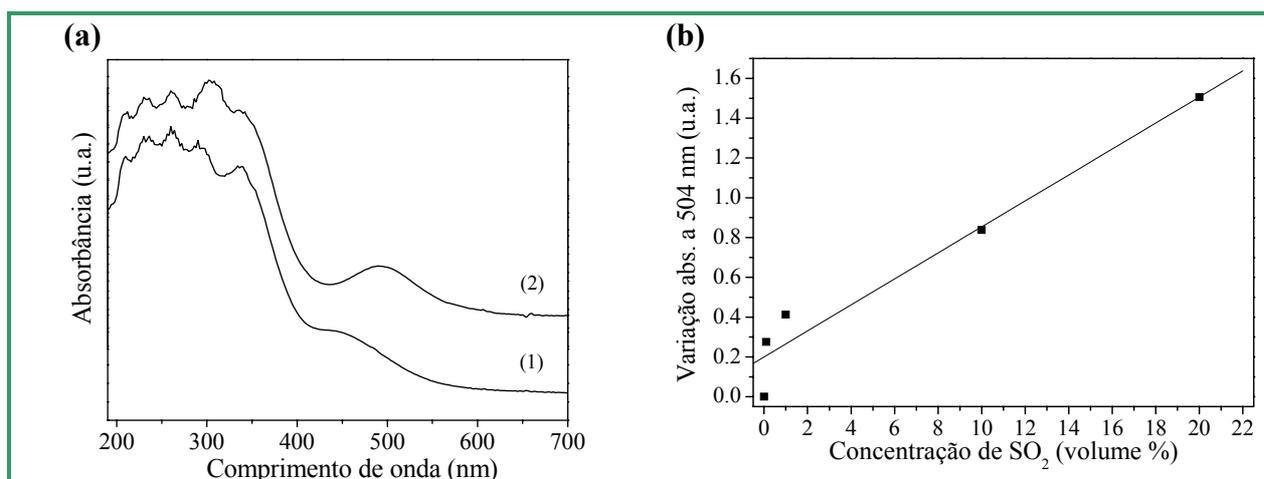
Nos exemplos anteriores, nos quais um sensor óptico foi desenvolvido para detectar substâncias gasosas, foram utilizadas moléculas volumosas, entre elas as ftalocianinas e porfirinas, depositadas sobre substratos planos, na forma de filmes. A utilização de substratos porosos, por outro lado, permitiria a imobilização de quantidades maiores da substância opticamente ativa aumentando, em princípio, a sensibilidade do sistema. Todavia, nenhum sensor óptico de substrato poroso foi descrito para a detecção de  $SO_2$ . A obtenção de um sensor para tal propósito, baseado na imobilização de moléculas sensíveis em vidros porosos, com elevada área superficial, é dificultada no caso de moléculas muito volumosas e rígidas, como é o caso de alguns dos exemplos citados. A solução proposta no presente exemplo é o

uso do composto organometálico da família  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2$ , no qual há uma ligação Pd-Pd (Figura 5) altamente susceptível a ataques por espécies gasosas, acarretando significativas mudanças de cor.



**Figura 5.** Diagrama ORTEP da estrutura molecular determinada para o composto  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2$ . [22b] Os elipsóides identificam, segundo a cor, os elementos – vermelho: paládio; azul: fósforo; amarelo: cloro e branco: carbono.

Como mencionado, as reações de inserção de gases à ligação metal-metal levam a mudanças de cor, o que se traduz em mudanças nos espectros de absorção no UV/Visível. Para ilustrar tais mudanças, podem ser observados, na Figura 6a, os espectros de absorção de uma amostra do vidro poroso contendo o composto  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2$ , antes (1) e depois (2) de submetido ao fluxo de  $\text{SO}_2$ . Verifica-se, após o contato com o  $\text{SO}_2$ , o surgimento de uma banda de absorção em 504 nm. Fica, assim, evidenciada a interação detectável do  $\text{SO}_2$  com o SQI, como resultado da eficiência da reatividade do composto  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2$  imobilizado no interior do vidro poroso.



**Figura 6.** (a) Espectros de absorção no UV/Visível do SQI (1) antes e (2) após exposição ao  $\text{SO}_2$ ; (b) Curva da variação da absorbância, a 504 nm, do SQI em função da concentração de  $\text{SO}_2$ .

Além de oferecer a possibilidade de detectar a presença de SO<sub>2</sub>, é importante para os propósitos de monitoração ambiental que seja possível, a partir do SQI, quantificar o teor de gás presente. O potencial de resposta frente à concentração de SO<sub>2</sub> pode ser avaliado mediante a variação da absorvância do SQI a um fluxo de gás, com diferentes concentrações de SO<sub>2</sub> diluídas em N<sub>2</sub>. Para a quantificação das variações na absorvância, no comprimento de onda de 504 nm, mediu-se a diferença entre os valores antes e após a exposição. A variação de absorvância para as concentrações avaliadas, em função da concentração de SO<sub>2</sub>, é mostrada na Figura 6b, nela, o incremento na variação da absorvância a 504 nm é aproximadamente linear com o aumento na concentração de SO<sub>2</sub>, na faixa de 0,1-20 %. Foi observado em diferentes experimentos a reprodutibilidade do perfil da curva mostrada na Figura 6b. Tal comportamento propicia a utilização da curva para o monitoramento de quantidades de SO<sub>2</sub> no intervalo de concentração indicado.

A inserção do SO<sub>2</sub> à ligação metal-metal pode ser revertida tanto de forma espontânea quanto sob vácuo, abrindo a possibilidade de que o SQI seja reutilizado para uma nova determinação de SO<sub>2</sub>. Esta propriedade é de grande importância, pois acarreta não só a diminuição dos custos, mas também da quantidade de matérias-primas e de resíduos.

### **3.2 Imobilização da Peroxidase de Rabanete Horseradish HRP VI em Vitrocerâmica Porosa e Utilização do Sistema Químico Integrado (SQI) Resultante na Descoloração de Efluentes da Indústria Papeleira.**

Neste exemplo, um vidro com a composição 6Li<sub>2</sub>O.24TiO<sub>2</sub>.39CaO.31P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é utilizado como precursor na obtenção, através de cristalização controlada, de uma vitrocerâmica com as seguintes fases cristalinas: TiO<sub>2</sub>, LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A fase β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> é solúvel em meio ácido, de tal forma que é removida seletivamente quando a vitrocerâmica é imersa em uma solução com esta característica, levando à formação de uma vitrocerâmica porosa, composta principalmente por LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e resíduos de TiO<sub>2</sub> (Figura 2). Os diâmetros de poro são da ordem de 20-60 nm, ocupando cerca de 39% do volume total da peça do material. [25-26]

Devido a sua biocompatibilidade, a vitrocerâmica porosa (Figura 2) foi utilizada neste exemplo para imobilizar a enzima HRP VI (*Horseradish peroxydase* – peroxidase de rabanete), tendo em vista a utilização do SQI resultante na descoloração de efluentes provenientes da indústria papeleira. A imobilização da enzima Horseradish peroxidase na vitrocerâmica porosa demanda tempos de contato de aproximadamente 3 h, para uma retenção de peroxidase próxima de 50%. [27] É crucial para a eficiência do tratamento enzimático dos efluentes que a enzima esteja imobilizada, de maneira a melhorar sua estabilidade bioquímica e permitir sua reutilização. Este exemplo propõe um processo de descontaminação verdadeira, dado não se limitar a transferir o poluente de uma fase para outra, por exemplo, da fase líquida para a fase sólida. Propõe, adicionalmente, para o processo de descontaminação, uma rota que utiliza materiais benignos, biocompatíveis e reutilizáveis, tanto no caso da vitrocerâmica quanto da enzima. Além disto, o tratamento de efluentes aquosos propicia a diminuição da quantidade de água utilizada, através da possibilidade de reutilização.

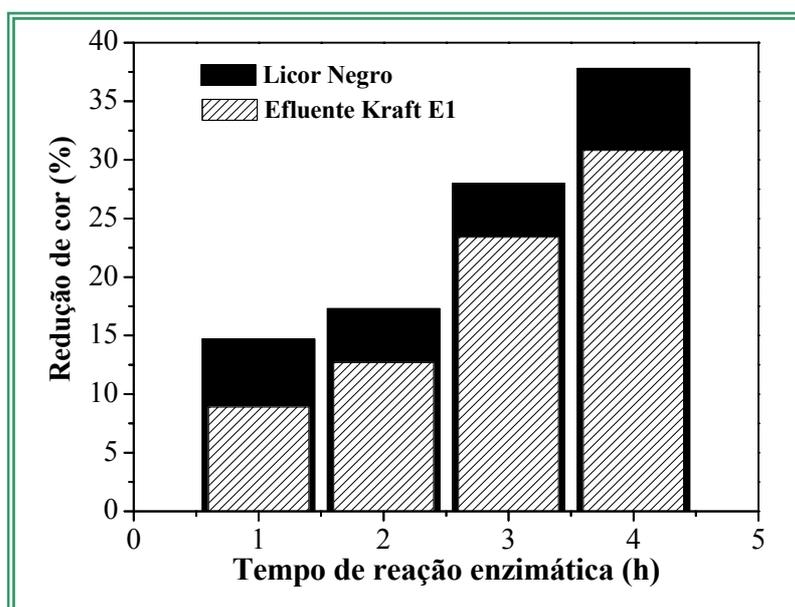
Como é bem documentado na literatura, [28] o processo de polpação predominante no mundo, processo Kraft, é responsável pela geração de efluentes com elevada demanda química de oxigênio, turbidez, cor e sólidos suspensos, além de baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Posteriores etapas de branqueamento da polpa, universalmente realizadas através de cloração, levam à formação de uma mistura complexa de compostos, denominados cloroligninas. Os efluentes resultantes deste processo de branqueamento são fortemente coloridos e contêm muitas substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, os quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação

microbiana. Mais de trezentos compostos orgânicos foram detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (ex. fenóis clorados, derivados do catecol e guaiacol, dioxinas, etc).

As técnicas universalmente utilizadas na descontaminação de efluentes derivados da indústria papelreira estão representadas por lagoas aeróbicas e lodos ativados. Em geral, tratamentos anaeróbicos são pouco utilizados. Normalmente, a toxicidade aguda é eliminada nas lagoas aeróbicas, no entanto, ligninas cloradas, de elevada massa molecular, são resistentes à degradação por consórcios e bactérias isoladas destas lagoas. A utilização de enzimas em procedimentos destinados à remediação de efluentes tem se mostrado como uma alternativa bastante viável, no entanto, qualquer aplicação industrial deve envolver, necessariamente, a sua utilização na forma imobilizada, pelas razões destacadas anteriormente.

Para ilustrar de que maneira um SQI como este poderia ser aplicado, temos o uso do mesmo para remoção de cor de dois tipos de efluentes papelreiros: efluente Kraft E1 (KE1) e licor negro (LN). O efluente LN é resultante do processo de polpação, o efluente KE1, por sua vez, corresponde ao primeiro estágio de extração alcalina do processo de branqueamento.

A descoloração observada durante o tratamento do efluente papelreiro é devida ao processo enzimático (clivagem oxidativa das substâncias coloridas), e não à adsorção das substâncias coloridas por parte do suporte (a vitrocerâmica). Este resultado é de extrema importância, pois frequentemente os materiais que se mostram adequados para a imobilização enzimática apresentam uma grande tendência a adsorver as espécies coloridas de interesse. Na Figura 7 podemos observar uma comparação entre as eficiências de descoloração do SQI, frente aos dois efluentes diferentes.



**Figura 7.** Eficiência de descoloração do SQI vitrocerâmica porosa/Horseradish peroxidase frente aos efluentes KE1 (Kraft E1) e LN (Licor Negro).

Pode-se observar que o SQI apresenta eficiência ligeiramente maior para o licor negro (LN), sendo que os tempos necessários de reação enzimática são relativamente curtos. Os fatos atestam ser o SQI altamente eficiente para a remoção de cor de efluentes papelreiros.

### 3.3 Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Argilas Aniônicas

As atividades da indústria têxtil levam a um grande consumo de água e corantes na etapa de tingimento das fibras e, conseqüentemente, produzem efluentes com elevada coloração. O descarte descontrolado de tais efluentes em fontes de água, além de problemas estéticos, pode provocar o bloqueio da luz solar, interferindo no desenvolvimento de organismos vegetais e animais no ambiente aquático. Adicionalmente, a maioria dos corantes comercializados possui a função azo-aromática como cromóforo e muitos deles apresentam potencialidades carcinogênicas ou mutagênicas, ou então, são transformados em intermediários com potencialidades carcinogênicas. [29] No limite, os corantes têxteis podem manifestar um efeito cumulativo e atingir as estações de tratamento de água das cidades. Portanto, considerando as questões relacionadas ao meio ambiente, é extremamente recomendado o tratamento dos efluentes têxteis, antes de seu descarte, e, sobretudo, a reutilização da água envolvida no processo.

Uma das classes de corantes mais utilizadas pela indústria têxtil é a dos corantes reativos. Corantes pertencentes a tal classe são capazes de realizar uma ligação covalente com a fibra a ser tingida, o que proporciona uma forte interação entre fibra e corante, evitando que o tecido final seja facilmente descolorido. A desvantagem dos corantes reativos é que apresentam baixa fixação, sendo que até 50% do corante adicionado inicialmente pode ser perdido na forma de efluente durante o tingimento. Os corantes reativos são portadores de grupos sulfonatos, portanto, são corantes aniônicos.

A elevada solubilidade em água e baixa biodegradabilidade dos corantes reativos dificultam o tratamento de efluentes contendo tais corantes, por métodos convencionais, tais como coagulação/floculação e por sistemas biológicos sob condições aeróbicas. [30-31]

As argilas aniônicas interagem fortemente com espécies carregadas negativamente, de tal modo que poderiam ser utilizadas no tratamento de efluentes contendo corantes reativos, de maneira que os problemas colocados para os tratamentos convencionais poderiam ser, em grande parte, superados, pois as argilas aniônicas removeriam corantes reativos do meio aquoso, tanto por troca iônica como por adsorção na superfície externa.

Para a escolha da argila aniônica a ser utilizada no tratamento dos efluentes têxteis três pontos principais devem ser considerados: i) tipo do efluente têxtil a ser tratado; ii) impacto ambiental dos cátions e ânions formadores do material inicial e, iii) custo do material final.

Efluentes contendo corantes reativos apresentam elevado pH (Tabela 1), pois o tingimento é realizado em meio básico. Assim, os metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ , formadores das lamelas das argilas, devem ser escolhidos de modo a favorecer a remoção do corante nesta faixa de pH. Adicionalmente, os ânions contidos da região interlamelar da argila devem ser trocados com facilidade, para que a propriedade de troca iônica seja aproveitada no tratamento do efluente.

**Tabela 1.** Características do efluente contendo corantes reativos antes e após o tratamento com argila aniônica.

Características do Efluente (*)	Efluente Têxtil Inicial	Efluente Têxtil Tratado	Eficiência de Descoloração (%)
Abs. (450 nm)	3,560	0,067	98,1
Abs. (550 nm)	3,090	0,024	99,2
Abs. (650 nm)	2,801	0,017	99,4
Abs. (750 nm)	2,069	0,016	99,2
pH	10,5	7,5	-
Carbono Inorgânico (CI)	136 ppm	5,8 ppm	-

(\*) Abs. é a absorvância no comprimento de onda de interesse: 450, 550, 650 e 750nm.

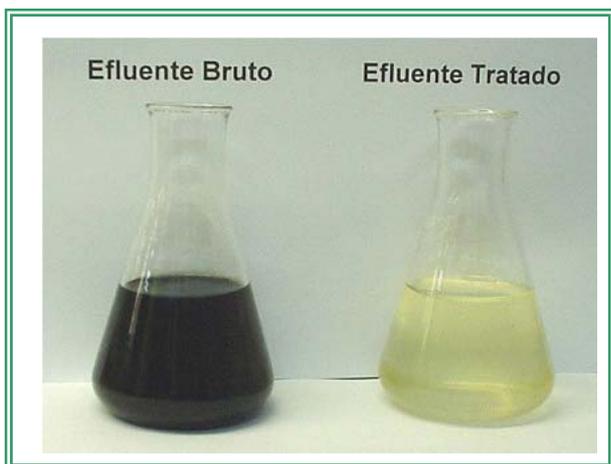
Argilas formadas por  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , como cátions metálicos, e nitrato, como ânion interlamelar, atendem aos principais requisitos para serem aplicadas no tratamento de efluentes contendo corantes reativos. [18] A razão molar entre o  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  deve ser próxima de dois, uma vez que tal razão garante uma alta capacidade de troca iônica (aproximadamente 3,45 meq/g) e a ausência de impurezas de fase –hidróxidos metálicos –, na argila sintetizada.

O tratamento do efluente com a argila pode ser realizado pela simples suspensão do material lamelar, na forma de pó, em uma amostra do efluente. A relação do volume de efluente tratado por massa de argila pode variar de acordo com a concentração de corantes presentes no efluente. As características de um efluente real contendo corantes reativos (proveniente de indústria da região de Americana, Estado de São Paulo) estão apresentadas na Tabela 1, juntamente com os resultados do tratamento deste efluente empregando uma argila aniônica.

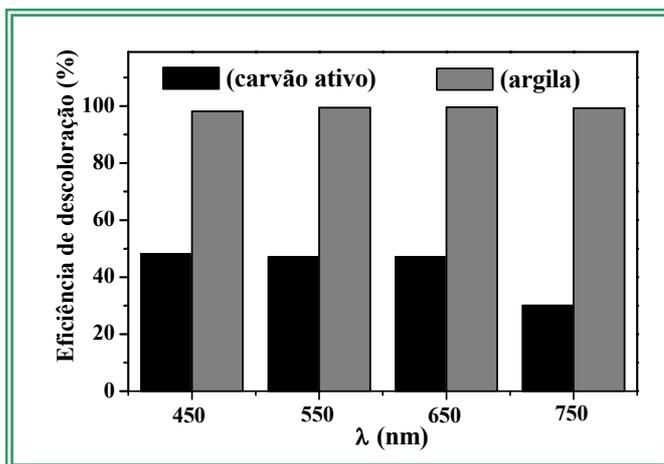
Visualmente, a redução de cor proporcionada pelo tratamento com a argila aniônica de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  é drástica (Figura 8). Observa-se uma forte redução da coloração do efluente, com eficiência de descoloração superior a 98%. A argila também promove a remoção de outros ânions presentes no efluente, como  $OH^-$  e  $CO_3^{2-}$  caracterizados, respectivamente, pela redução de pH e do teor de carbono inorgânico (Tabela 1).

O material lamelar usado para a remoção de corantes aniônicos, apresentado neste exemplo, mostrou uma capacidade de descoloração muito superior a do carvão ativo, adsorvente mais utilizado para o tratamento de efluentes contendo corantes. Para um tratamento realizado nas mesmas condições com os dois adsorventes, a eficiência de descoloração da argila (sintética) foi 50% superior a do carvão ativo (Figura 9).

Os métodos de tratamento de efluentes por adsorção apresentam grande eficiência no tratamento de efluentes têxteis, contudo, tais métodos têm a desvantagem de causar uma poluição secundária decorrente da transferência do poluente para o sólido. É de grande interesse para um processo industrial que a substância adsorvida seja eliminada e o material adsorvente reutilizado. As vantagens de tal situação são evidentes, como discutido na seção 3.2.



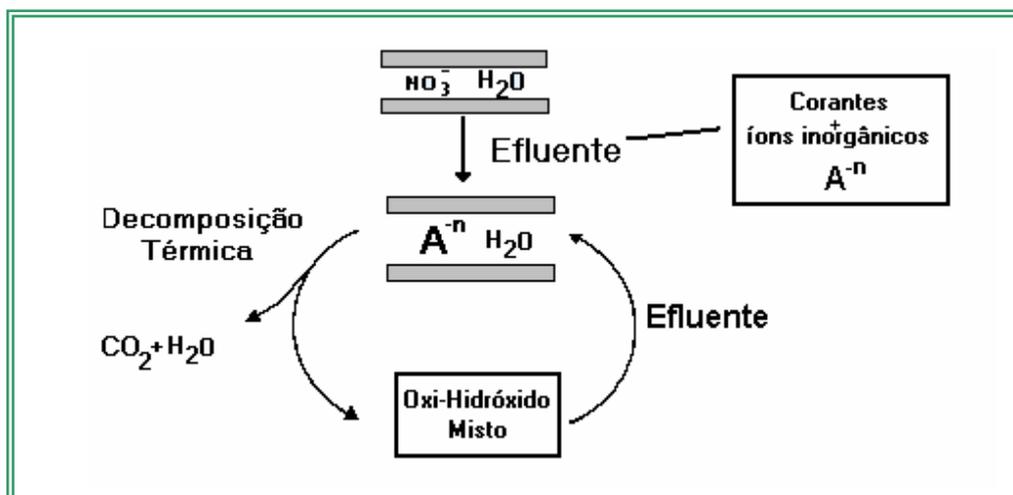
**Figura 8.** Foto do efluente bruto e tratado com argila aniônica por seis horas (40 mL/g).



**Figura 9.** Comparação da eficiência de descoloração do efluente têxtil entre argila aniônica e carvão ativo (40 mL/g)

A argila aniônica de magnésio e alumínio apresenta a propriedade de reconstrução da estrutura lamelar, a partir do óxido misto gerado pela sua decomposição térmica (seção 2.2.2). Por conseguinte, tal propriedade poderá ser aproveitada na reutilização da argila usada no tratamento do efluente têxtil.

A argila contendo o corante têxtil, quando submetida a um tratamento térmico no intervalo de 500-600 °C, elimina tanto o corante adsorvido quanto o intercalado, na forma, principalmente, de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e, neste processo, a argila é transformada num oxi-hidróxido misto. Quando o produto sólido da decomposição (oxi-hidróxido misto) é colocado em uma nova amostra do efluente, as propriedades de adsorção são readquiridas, pois ocorre a reconstrução da estrutura lamelar. Isto leva ao ressurgimento das cargas positivas nas lamelas recém-formadas e à necessidade de ânions interlamelares para compensar tais cargas, o que é realizado pelos próprios ânions presentes no efluente. Desta maneira, o efluente torna-se livre de tais espécies. Como os ânions presentes no efluente são os corantes reativos (corantes aniônicos), os íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), observa-se novamente uma forte redução na concentração de tais espécies e, conseqüentemente, uma forte redução na coloração. O ciclo descrito acima pode ser repetido várias vezes (Figura 10).



**Figura 10.** Esquema da reutilização de argilas aniônicas no tratamento de efluentes têxteis.

Para a amostra real de efluente contendo corantes reativos, descrita da Tabela 1, a eficiência de descoloração típica é superior a 92%, para cinco ciclos consecutivos, mostrando que a eficiência de descoloração do efluente é mantida com a argila reutilizada. A relação de efluente tratado, por massa do produto de decomposição (oxi-hidróxido misto), gira em torno de 200 mL/g. Contudo, o material ainda poderá ser reutilizado mais vezes. A perda de argila que se verifica a cada ciclo é, em média, de 5%.

Diante do que foi mostrado, o material lamelar utilizado no tratamento de efluentes têxteis contendo corantes reativos (corantes aniônicos) apresenta excelente capacidade de descoloração e, devido suas características estruturais, fornece uma rota para a reutilização do sólido, sem perdas significativas de suas propriedades de interesse.

#### 4. COMENTÁRIOS FINAIS

O constante desafio de evitar danos ao meio ambiente, particularmente aqueles produzidos pela atividade industrial, tem funcionado como uma força-dirigente no desenvolvimento da emergente área de ecomateriais e, nesta, incluímos particularmente os materiais porosos. Isto tem ressaltado, de maneira inequívoca, que a atividade em química deve trabalhar com a idéia não só de reduzir, ao máximo possível, o impacto ambiental, *via* monitoramento, como também minimizar os efeitos negativos em situações já claramente identificadas, *via* desenvolvimento de processos de remediação.

Não temos dúvidas de que ainda existem muitas possibilidades para aplicação, cada vez maior, dos materiais porosos na cadeia de conhecimentos e conceitos relacionados à Química Verde. Tanto as vitrocerâmicas porosas quanto os vidros porosos, e mesmo os materiais lamelares, vivem, ainda, sua infância, no que diz respeito às aplicações como ecomateriais, ou seja: solução de problemas ambientais. Dentre tais possibilidades, podemos citar: sistemas para a manutenção da qualidade do ar em unidades hospitalares, tais como UTIs (Unidades de Terapia Intensiva), no enfrentamento do problema da infecção hospitalar; no tratamento de águas residuais e para o consumo humano, através da eliminação de elementos como o arsênio e o boro; monitoramento de gases de emissões industriais (dióxido de carbono, dióxido de enxofre e óxidos nitrosos). Portanto, existem enormes oportunidades para utilização destes materiais, nos mais variados segmentos da atividade humana. Muitos destes temas estão sendo, neste momento, estudados no LQES.

A despeito destas oportunidades, existem várias questões que continuam a desafiar os químicos de materiais (e também os de ecomateriais), ligadas ao controle do tamanho, distribuição, e funcionalização dos poros, mas também à obtenção de materiais com alta conectividade dos poros, ao desenvolvimento de novas rotas de síntese e, mais recentemente, à obtenção de materiais contendo poros com dimensões nanométricas.

Pelo que foi colocado e, sobretudo, porque o Brasil e vários países da América Latina possuem em abundância matérias-primas e insumos para a produção destes materiais, avaliamos que existam razões objetivas, não só para a realização dessas pesquisas, como também para seu incremento, como um dos elementos contributivos para a complexa equação do desenvolvimento sustentável.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (IFG) e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil (OPF e IFG) pelas bolsas concedidas. Aos programas PRONEX e Instituto do Milênio de Materiais Complexos (Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil/PADCT) pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hurt, R. H., Lee, S. W. (2001). "Environmentally motivated materials research", *MRS Bulletin*, 26, 867-868.
2. Rare Metal Forum (eds.) (1991). *Ecomaterial*. Society of Non-Traditional Technology, Tóquio.
3. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K. (1994). "Recommendation for the characterization of porous solids". *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1739-1758.
4. Greg, J. S., Sing, K. S. W. (1972). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York.
5. Gupta, P. K. (1996). "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195, 158-164.
6. Zarzycki, J. (1991). "Glasses and amorphous materials" in: *Materials Science and Technology*. v. 9, VCH, Cambridge.
7. Zachariasen, W. H. (1932). "The atomic arrangement in glass". *Journal of the American Chemical Society*, 54, 3841-3851.
8. Christian, J. W. (1975). *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, Braunschweig.
9. Hood, H. P., Nordberg, M. E., "Treated borosilicate glass". U.S. Patent No. 2,106,744.
10. Kasuga, T., Hosono, H., Abe, Y. (1993). "Bioceramics composed of calcium polyphosphate fibers". *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 76, 507-510.
11. Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N. (1999). "Pillared clays and pillared layered solids". *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2367-2371.
12. Alberti, G., Constantino, U. (1996). "Layered solids and their intercalation chemistry" in: Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F. (eds.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, v.7, 1-23, Oxford University Press, Oxford.
13. Whittingham, M. S., Jacobson, A. J. (eds.) (1982). *Intercalation Chemistry*. Academic Press, New York.
14. Medeiros, M. E., Alves, O. L. (1992). "Tin (IV) phosphonates with alpha-layered structures-synthesis and characterization". *Journal of Materials Chemistry*, 2, 1075-1078.
15. Veríssimo, C., Alves, O. L. (2003). "Preparation of the conducting nanocomposites using molded inorganic matrix: fibrous cerium(IV) hydrogenphosphate as a self-supported pyrrole polymerization agent". *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1378-1383.
16. Vaccari, A. (1998). "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*, 41, 53-71.
17. Oscik, J. (1982). *Adsorption*. 109-172, John Wiley and Sons, New York.
18. (a) Ferreira, O. P. (2001). "Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de  $Al^{3+}$  e  $M^{2+}$  (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis". *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas. (b) Ferreira, O. P., Alves, O. L., Material poroso bidimensional para a descoloração de efluentes têxteis contendo corantes cniônicos e sua reciclagem. *Patente brasileira PI 0200354-6*.
19. Crepaldi, E. L., Valim, J. B. (1998). "Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações". *Química Nova*, 21, 300-311.
20. Newman, S. P., Jones, W. (1998). "Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests". *New Journal of Chemistry*, 22, 105-115.
21. Miyata, S. (1980). "Physicochemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition". *Clays and Clay Minerals*, 28, 50-56.
22. (a) Balch, A. L., Benner, L. S. (1982). "Binuclear transition-metal complexes bridged by methylenebis(diphenylphosphine)". *Inorganic Syntheses*, 21, 47-50. (b) Lee, C.-L., Yang, Y.-P., Rettig, S. J., James, B. R., Nelson, D. A., Lilga, M. A. (1996). "Synthesis and characterization of dinuclear palladium (I) and mononuclear palladium (II) complexes containing 1,1-bis(diphenylphosphino)ethane (dpmMe) and related mixed-ligand complexes containing dpmMe with either bis(diphenylphosphino)methane (dpm) or 2-(diphenylphosphino)pyridine (Ph<sub>2</sub>Ppy). X-ray crystal structures of PdCl<sub>2</sub>(dpmMe) and Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dpmMe)<sub>2</sub>". *Organometallics*, 5, 2220-2228.

23. Gimenez, I. F., Alves, O. L. (2002). "Immobilisation of complexes containing metal-metal bonds in porous Vycor glass and subsequent insertion of gas molecules into the Pd-Pd bonds". *Glass Technology*, 43, 166-169.
24. Zemskii, V. I., Kolesnikov, Y. L., Novikov, A. F. (1998). "Optical sensors of the composition of a gaseous medium based on indicator molecules adsorbed in porous glass". *Journal of Optical Technology*, 65, 765-769.
25. Hosono, H., Abe, Y. (1995). "Porous glass-ceramic composed of a titanium phosphate crystal skeleton: a review". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 190, 185-197.
26. Gimenez, I. F., Mazali, I. O., Alves, O. L. (2001). "Application of raman spectroscopy to the study of the phase composition of phosphate based glass-ceramic". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 1251-1255.
27. Peralta-Zamora, P. G., Gimenez, I. F., Duran, N. E., Alves, O. L. (1998). "Imobilização de peroxidase de rabanete (HRP VI) em vitrocerâmica porosa à base de fosfato de lítio e titânio e óxido de titânio e sua aplicação na descoloração de efluentes papaleiros". *Patente brasileira PI 9702823*.
28. Garg, S. K., Modi, D. R. (1999). "Decolorization of pulp-paper mill effluents by white-rot fungi". *Critical Reviews in Biotechnology*, 19, 85-112.
29. Brown, M. A., Devito, S. C. (1993). "Predicting azo-dye toxicity". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249-324.
30. Pagga, U., Brown, D. (1986). "The degradation of dyestuffs .2. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, 15, 479-491.
31. Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C., Lee, S. H. (1997). "Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, 391-399.

## 7. BIOGRAFÍA DE LOS AUTORES

### Oswaldo Luiz Alves:

Professor Titular do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNICAMP (Brasil) e fundador/coordenador científico do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES). É Doutor em Ciências (1977) pela UNICAMP trabalhando com aplicação da espectroscopia vibracional em complexos moleculares. Realizou o seu pós-doutoramento no LASIR-CNRS, França (1979-1981). O interesse de pesquisa do Prof. Alves inclui compostos lamelares, sistemas químicos integrados, nanocompósitos, *quantum-dots*, vidros especiais para dispositivos fotônicos e desenvolvimento de ecomateriais. Publicou mais de 130 trabalhos incluindo trabalhos de pesquisa e revisões, sendo detentor de 12 patentes. Formou 16 mestres e 16 doutores. Foi editor associado do *Journal of The Brazilian Chemical Society* (1994/1998) e Membro do Comitê Científico do *Journal of Solid State and Inorganic Chemistry (Solid State Sciences)* em 1989/1991 e 1995/1998. Atua como *referee* de várias publicações científicas dentre elas o *Journal of Non-Crystalline Solids*, *Journal of Physical Chemistry*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Chemistry of Materials and Solid State Communications*. Pertence a várias sociedades científicas, dentre elas a Sociedade Brasileira de Química da qual foi presidente no biênio 1998/2000. Membro Titular da Academia Brasileira de Ciências desde 2001 foi agraciado com a Comenda Nacional do Mérito Científico do Governo Brasileiro em 2002. Em 2004 recebeu a Medalha Simão Mathias da Sociedade Brasileira de Química.

LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química UNICAMP, CP 6154 Campinas, SP 13081-970, Brasil

E-mail: oalves@iqm.unicamp.br, <http://lqes.iqm.unicamp.br>