



Materiais Funcionais para a Proteção Ambiental

Angela de Mello Ferreira, Gabriela Cordeiro Silva e Hélio A. Duarte

O constante desafio de tornar os processos industriais menos impactantes em relação ao meio ambiente estimula o desenvolvimento de materiais avançados denominados funcionais. Estes são projetados para aplicações específicas que requerem controle da sua estrutura em escala atômica com morfologia e dimensões controladas de acordo com as propriedades desejadas. Neste capítulo, mostramos como esses materiais avançados podem auxiliar no monitoramento da poluição, na mitigação dos impactos ambientais e no desenvolvimento de processos químicos com alto desempenho ambiental.

► materiais avançados, proteção ambiental, poluentes ◀

30

Recebido: Recebido em 13/03/2014, aceito em 24/04/2014

A crescente preocupação em minimizar o impacto ambiental decorrente das atividades antropogênicas nas últimas décadas leva a maior demanda por processos e materiais com alto desempenho ambiental. Por alto desempenho ambiental, entende-se menor demanda de energia, menor consumo de insumos não renováveis e que geram menor quantidade de resíduos. Além disso, a presença de passivo ambiental em áreas degradadas decorrente de atividades industriais precisa ser adequadamente gerenciada para reduzir os seus efeitos no meio ambiente. A legislação ambiental cada vez mais rigorosa, a maior consciência ambiental por parte da população e os agentes governamentais envolvidos na proteção ambiental requerem o desenvolvimento de processos e de materiais com alto desempenho ambiental.

Dessa forma, uma grande oportunidade apresenta-se para o Brasil à medida que novos processos tecnológicos e materiais avançados são desenvolvidos, promovendo a exploração das riquezas minerais e biológicas de forma ambientalmente sustentável.

As diferentes atividades humanas, como agricultura,

pecuária, mineração e indústria, geram vários resíduos que contaminam rios, lagos e lençóis aquíferos. Esses contaminantes podem causar vários efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Estudos têm identificado a importância do Brasil no suprimento de soluções para tais problemas, desde que façam os necessários investimentos no desenvolvimento de materiais adsorventes avançados cerâmicos, poliméricos e híbridos. Além disso, o desenvol-

vimento desses materiais contribui para a sustentabilidade de vários segmentos industriais importantes (CGEE, 2010).

Os materiais funcionais apresentam características projetadas para servir a propósitos específicos de forma controlada. Suas propriedades físicas e químicas são sensíveis às mudanças no ambiente como temperatura, pressão, campo elétrico ou magnético, comprimento de onda da radiação, pH, presença de gases e de outras substâncias. Devido às suas propriedades e funções caracter-

ísticas, os materiais funcionais comportam-se de forma inteligente em resposta a estímulos do meio para cumprir funções específicas.

As diferentes atividades humanas, como agricultura, pecuária, mineração e indústria, geram vários resíduos que contaminam rios, lagos e lençóis aquíferos. Esses contaminantes podem causar vários efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Estudos têm identificado a importância do Brasil no suprimento de soluções para tais problemas, desde que façam os necessários investimentos no desenvolvimento de materiais adsorventes avançados cerâmicos, poliméricos e híbridos.

Nanociência e nanotecnologia no desenvolvimento de novos materiais

A busca por materiais avançados cada vez mais eficientes e eficazes exige o controle das propriedades químicas e físicas em nível nanométrico. Essa área de pesquisa é chamada de nanociência. Um nanômetro é a subunidade do metro, correspondente a 1×10^{-9} metros, ou seja, um milionésimo de milímetro. Tecnologias foram desenvolvidas de forma a controlar a organização estrutural em nível nanométrico. Quando a organização estrutural em nível nanométrico do material é responsável por propriedades químicas ou físicas específicas, diz-se, então, que estamos diante de uma nanotecnologia. A nanotecnologia já se encontra presente em vários setores da física, química, biologia, engenharia, medicina e computação. As televisões e monitores de LED, os visores de cristal líquido de telefones móveis, a memória *flash* (pen-drives), a memória e os processadores dos computadores são alguns exemplos onde a nanotecnologia está presente.

A inovação tecnológica, o impacto econômico e industrial e o desenvolvimento de processos industriais sustentáveis que a nanotecnologia pode provocar levaram a grande maioria dos países desenvolvidos a colocar a nanociência como uma das áreas estratégicas de maior importância.

O desenvolvimento de materiais funcionais é uma dessas áreas da nanociência na qual avanços consideráveis foram observados nos últimos anos. Esses materiais funcionais são projetados para aplicações específicas que requerem controle da sua estrutura em escala atômica com morfologia e dimensões controladas de acordo com as propriedades desejadas.

Novas tecnologias para materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos têm sido desenvolvidas para aplicação ambiental. Os materiais funcionais para a proteção ambiental podem ser obtidos por meio da funcionalização de materiais naturais ou sintéticos mediante a introdução de grupos funcionais reativos na sua estrutura. Assim, podem ser obtidos materiais nanoestruturados com grande capacidade de imobilizar espécies contaminantes de forma seletiva em relação a vários compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as principais aplicações, podemos citar o desenvolvimento de novas tecnologias de separação, purificação e recuperação de compostos de valor comercial a partir de resíduos e de adsorventes de espécies tóxicas para fins de descontaminação de águas.

Potencialidade dos materiais funcionais *versus* oportunidades ambientais

Nos itens que se seguem, abordaremos de maneira geral as três principais áreas nas quais podemos esperar grandes benefícios provenientes dos materiais funcionais

na área ambiental, sobretudo no que se refere às questões de poluição.

Na prevenção de poluição

Nesse contexto, a procura por fontes de energia renováveis ou pelas chamadas tecnologias limpas, que envolvem critérios técnicos, econômicos e ambientais que buscam a redução da geração de resíduos, consumo de matéria-prima, água e de energia, resultando em benefícios ambientais, econômicos, saúde e segurança, tem sido objeto de diversas pesquisas. Dentro dessa linha de pesquisa, podem ser destacados programas para utilização de biomassa, energia eólica e energia solar para geração de energia térmica ou elétrica. Destaca-se também o uso de nanomateriais catalíticos que aumentam a eficiência e a seletividade de processos industriais, resultando num aproveitamento mais eficiente de matérias-primas, com consumo menor de energia e produção de quantidades menores de resíduos indesejáveis (Ferreira; Alves, 2007). Os nanomateriais catalíticos também podem trazer vantagens adicionais como: propiciar a redução da escala das plantas industriais e permitir a geração do mesmo produto por meio de um número menor de etapas e produção. Atenção especial é dada para o desenvolvimento de novos catalisadores para biocombustíveis, visando à vantagem competitiva do Brasil com processos mais eficientes para a produção desse combustível e com menor emissão de gases poluentes.

Na detecção e no monitoramento de poluição

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, tornou-se possível a fabricação de sensores, que são dispositivos que respondem a um estímulo físico/químico de maneira específica e mensurável, menores, mais seletivos e mais sensíveis para a detecção e o monitoramento de poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente. Os agentes modificadores superficiais podem promover reconhecimento seletivo devido à adsorção por troca iônica ou interações específicas. Grande parte dos sensores é obtida a partir de materiais poliméricos, cerâmicos ou semicondutores. Os polímeros condutores funcionalizados encontram aplicação comercial crescente no fabrico de instrumentos para aplicações tão diversas como detecção de biomoléculas (biosensores), de compostos químicos (sensores químicos) e armazenamento de energia. Avanços em sensores para a detecção de poluentes implicam diretamente no melhor controle de processos industriais e na detecção mais precoce e precisa da existência de problemas de contaminação.

Os sensores para poluentes químicos apresentam, de uma forma simplificada e geral, uma camada ativa e um transdutor que é um dispositivo que recebe um sinal e o retransmite. A camada ativa representa a principal parte do sensor e pode

A inovação tecnológica, o impacto econômico e industrial e o desenvolvimento de processos industriais sustentáveis que a nanotecnologia pode provocar levaram a grande maioria dos países desenvolvidos a colocar a nanociência como uma das áreas estratégicas de maior importância.

ser composta de vários materiais orgânicos, inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos. Essa camada pode ser modificada por meio da introdução de grupos funcionais reativos para que interaja seletivamente com o poluente que se deseja detectar, provocando sua alteração física ou química (Figura1).

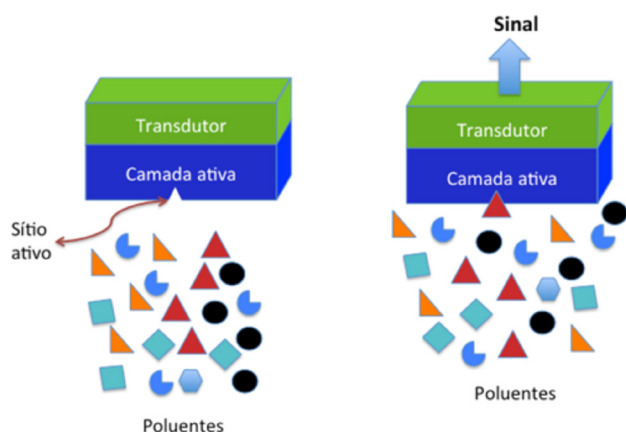


Figura 1: Representação esquemática de um sensor para detecção de poluentes.

O transdutor converte a variação da propriedade física, ou interação química (envolvendo ligação de hidrogênio, interação eletrostática) ou reação química (envolvendo ligação covalente), em um sinal mensurável (óptico, elétrico etc.) proporcional à concentração do poluente. As propriedades requeridas para um sensor para poluentes químicos são alta detectabilidade ($\mu\text{g/L}$), boa seletividade e baixo custo. Para melhorar a interação da camada ativa com o poluente e melhorar a seletividade do sensor, são utilizados materiais funcionais porosos. O tamanho dos poros pode ser controlado para a imobilização seletiva de compostos poluentes. No interior dos poros, pode haver compostos reativos que interagirão com as moléculas do poluente.

No tratamento ou na remediação de poluição

Os materiais funcionais podem ser desenvolvidos para remoção de poluentes já liberados no ambiente. O aumento da demanda de água de qualidade para consumo humano e industrial, aliada a rigorosas leis ambientais, tem estimulado o desenvolvimento de materiais e métodos para o tratamento de efluentes líquidos contaminados. Vale destacar os diversos tipos de materiais cerâmicos porosos com microporos (< 2 nm) e com mesoporos (2-50 nm), tais como: os argilominerais naturais e sintéticos, óxidos duplos lamelares, zeólitas e silício poroso de elevada área superficial. Muitos desses materiais apresentam excelentes

Separação magnética é uma técnica eficaz para a separação de partículas magnéticas e é utilizada para várias aplicações em áreas como a bioquímica, química analítica, mineração e engenharia ambiental. Tem a vantagem de ser rápida e facilmente aplicada em operações de grande escala e automatizada com facilidade. A tecnologia de partículas magnéticas tem grande potencial para ser aplicada em sistemas de catálise e adsorção. As partículas magnéticas podem se combinar com grupos funcionais ou compostos inorgânicos, formando os compósitos magnéticos.

propriedades adsorptivas para metais, gases e compostos orgânicos.

A Figura 2 mostra um sistema de purificação de ar por adsorção. Sistemas como esse são aplicados nas indústrias para remoção de compostos tóxicos presentes em efluentes gasosos. As propriedades adsorptivas relacionam-se com a capacidade de o material imobilizar, na sua superfície, espécies presentes no ar, na água ou no solo. Materiais com capacidade adsorptiva são denominados de adsorventes. O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais conhecidos e utilizados.

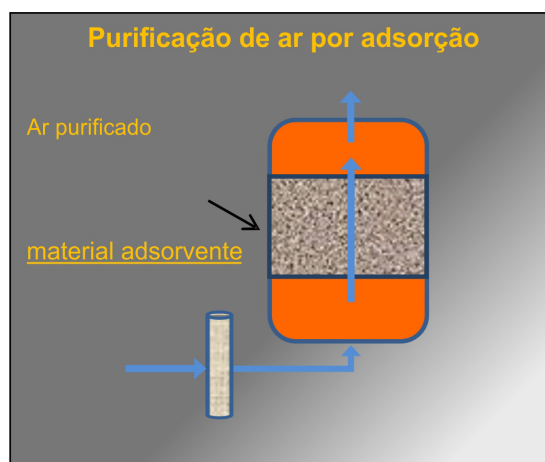


Figura 2: Processo de adsorção para purificação de ar.

Nos próximos itens, será dada ênfase aos materiais funcionais baseados em argilominerais e compósitos magnéticos desenvolvidos por pesquisadores do INCT-Acqua.

Materiais adsorventes baseados em compósitos magnéticos

Em geral, o melhor desempenho do catalisador/adsorvente está associado a partículas de menores dimensões, que

conferem ao material elevadas áreas superficiais específicas. Adsorventes e catalisadores na escala nanométrica são concebidos para apresentar elevada capacidade de imobilizar espécies contaminantes na sua superfície. No entanto, quanto menores as partículas de adsorvente e/ou catalisador, mais difícil é sua separação da solução aquosa.

Separação magnética é uma técnica eficaz para a separação de partículas magnéticas e é utilizada para várias aplicações em áreas como a bioquímica, química analítica, mineração e engenha-

ria ambiental. Tem a vantagem de ser rápida e facilmente aplicada em operações de grande escala e automatizada com facilidade. A tecnologia de partículas magnéticas tem

grande potencial para ser aplicada em sistemas de catálise e adsorção. As partículas magnéticas podem se combinar com grupos funcionais ou compostos inorgânicos, formando os compósitos magnéticos. Assim, o desafio de separar adsorventes/catalisadores com elevadas áreas superficiais específicas de soluções pode ser resolvido com o uso de compósitos magnéticos. Compósitos magnéticos podem ser convenientemente recuperados por separação magnética, evitando os passos de filtração, que representam uma barreira para a aplicação de materiais de alto desempenho em processos de recuperação ambiental e no tratamento de grandes volumes de soluções aquosas.

Uma série de compósitos magnéticos, que podem ser separados por processos de separação magnética, é utilizada para remover uma grande variedade de contaminantes da água. Compósitos magnéticos de carbono, adsorventes magnéticos de quitosana e alginato, polímeros sintéticos magnéticos, argilas e óxidos metálicos magnéticos que exibem uma grande área superficial específica ou grupos funcionais seletivos têm sido desenvolvidos. Esses compósitos magnéticos são obtidos pela mistura de materiais, sendo pelo menos um deles magnético. Esses materiais possuem um grande potencial para remover os poluentes orgânicos e inorgânicos em processos de adsorção devido às suas elevadas capacidades adsorptivas e conveniente separação magnética. Compósitos magnéticos de óxido de manganês podem ser vistos como potenciais adsorventes/catalisadores, uma vez que combinam as propriedades sortivas e oxidativas dos óxidos de manganês com a facilidade de recuperação dos materiais magnéticos. Portanto, o desenvolvimento de compósitos magnéticos de óxido de manganês com elevadas capacidades adsorptivas e catalíticas é um assunto de grande interesse. Silva e colaboradores (2012; 2013), que formam um grupo de pesquisadores do INCT-Acqua, desenvolveram nanocompósitos magnéticos de óxido de manganês e investigaram sua propriedade combinada de oxidação e adsorção. A Figura 3 mostra a rota utilizada para obtenção do compósito que resumidamente envolve a precipitação de óxido de manganês a partir da reação entre o cloreto de manganês (II) ($MnCl_2$) com oxigênio do ar na presença de partículas de magnetita. Uma imagem do compósito obtido por microscopia de transmissão é mostrada na Figura 3b. Os compósitos magnéticos eficientemente oxidaram As(III) (espécie mais

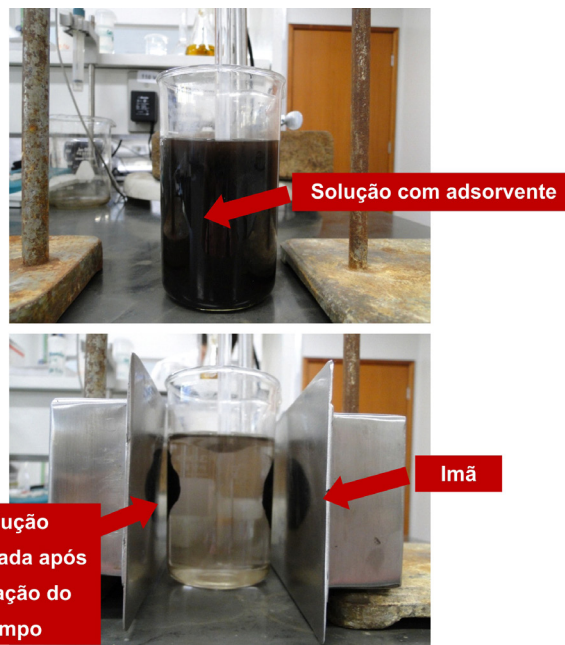


Figura 4: Foto da separação magnética do compósito magnético de óxido de manganês utilizado na remoção de As(III).

tóxica e móvel de arsênio) a As(V) (espécie menos tóxica e móvel), facilitando a remoção da espécie mais tóxica da solução por aplicação de um campo magnético (Figura 4).

Materiais funcionais baseados em argilominerais naturais

Materiais adsorventes à base de argilominerais para descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo contaminantes tóxicos têm atraído a atenção de pesquisadores no mundo inteiro devido ao seu baixo custo e à abundância na natureza. O Brasil possui depósitos importantes de vários argilominerais, cujo conhecimento ainda é precário. Portanto, essa grande riqueza mineral acaba sendo subutilizada ou usada em aplicações pouco nobres.

Os argilominerais na sua forma natural são muito importantes para o processo de imobilização de substâncias tóxicas e nocivas no solo por troca iônica ou interações específicas. Esses minerais são importantes para a amenização de efeitos da poluição dos solos e manutenção da qualidade dos solos para uso humano, animal e agrícola.

Durante a última década, diversas pesquisas têm se dedicado ao desenvolvimento de materiais adsorventes nanoestruturados, buscando-se associar propriedades físico-químicas específicas para uma dada aplicação (relacionada com a seletividade) à elevada área superficial (relacionada com a reatividade). Recentemente, uma variedade de superfícies modificadas graças ao uso de agentes modificadores foi introduzida na estrutura dos argilominerais, conferindo-lhes novas propriedades. A partir de 1995, a utilização de minerais argilosos passou a representar uma alternativa para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes de baixo custo em substituição à sílica porosa e outros materiais porosos de alto custo. Os minerais argilosos são trocadores catiônicos naturais que apresentam elevada área superficial, sendo constituídos,

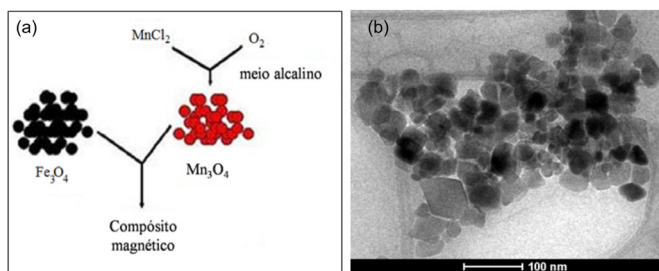


Figura 3: (a) Esquema da síntese; e (b) imagem de microscópio de transmissão do nanocompósito magnético de óxido de manganês.

na maioria dos casos, por partículas na forma de pequenas lâminas com dimensão da ordem de alguns nanômetros e que podem ser facilmente modificados quimicamente.

Nesse contexto, é válido conhecer algumas características gerais dos argilominerais, sendo que a compreensão de sua estrutura pode auxiliar na modificação programada de suas propriedades para aplicações em problemas ambientais. Ênfase será dada à argila bentonita que é muito utilizada no Brasil e no mundo para aplicações ambientais.

Estrutura dos argilominerais

Inicialmente, é importante entender o que significa argila e argilomineral.

Argilas são definidas como materiais de ocorrência natural, de textura terrosa e granulação fina que apresentam plasticidade variável quando misturadas com água. Para o mineralogista, argila designa um mineral ou mistura de minerais em que predominam os chamados argilominerais. Estes são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e/ou magnésio. As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos (Santos, 1989). A estrutura do argilomineral montmorilonita é mostrada na Figura 5.

Argilominerais são constituídos por partículas de tamanho médio inferior a $2\ \mu\text{m}$, podendo se apresentar na forma de lâminas ou fibras. Os argilominerais lamelares são denominados de filossilicatos (em grego, *phyllos* significa folha). A bentonita é uma rocha de cor cinza ou creme (Figura 5a) que contém algum ou vários argilominerais do grupo da esmectita, com a montmorilonita como argilomineral predominante, cuja estrutura é composta por lamelas paralelas, sendo que cada retículo elementar resulta da associação de duas lâminas de tetraedros (sílica) e uma lâmina de octaedros (gibbsita – hidróxido de alumínio) com cátions interlamelares, originando a estrutura mostrada na Figura 5b. A morfologia desse material observada por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 16.000 vezes é mostrado na Figura 5c.

Essa argila apresenta um conjunto de características estruturais como área superficial elevada, capacidade de troca catiônica, baixo custo e abundância na natureza, que a tornam atraentes para o desenvolvimento de catalisadores e adsorventes.

Bentonita como adsorvente natural

Vários estudos são realizados para avaliar o potencial da bentonita como adsorvente natural para íons metálicos

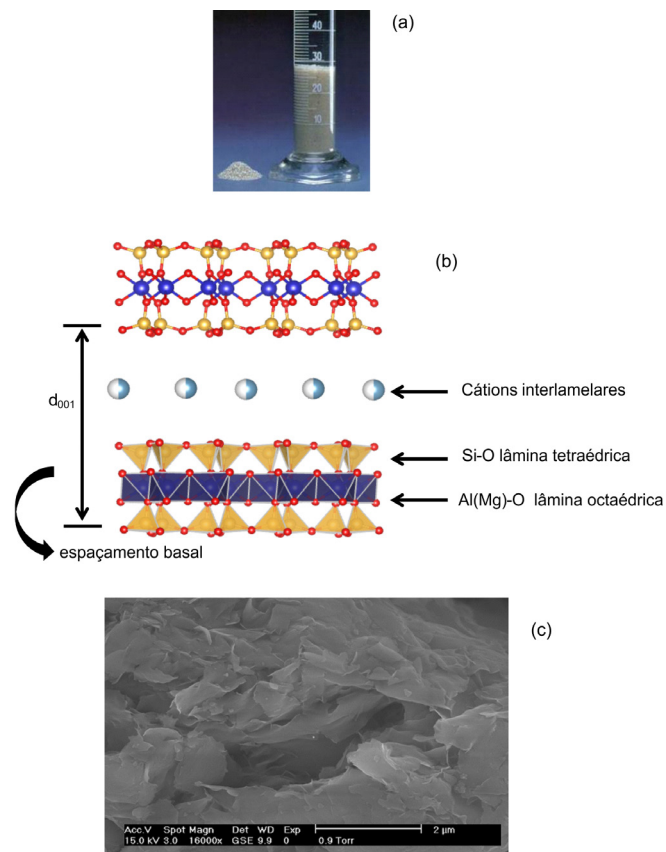


Figura 5: (a) Uma amostra de bentonita; (b) Estrutura da montmorilonita; (c) Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostrando a morfologia da montmorilonita (16.000x).

e compostos orgânicos. A adsorção por troca catiônica, facilmente reversível, é o mecanismo predominante nas argilas esmectitas naturais devido à sua alta densidade de carga negativa superficial originada pela substituição isomórfica dos íons trivalentes (Al^{3+} e Fe^{3+}) da camada octaédrica pelos íons divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+}) (Mitchell, 1973).

Estudos mais recentes mostram que a capacidade de imobilizar íons e moléculas das bentonitas pode ser melhorada por meio da sua modificação via intercalação de compostos orgânicos ou inorgânicos específicos, tornando-as materiais mais seletivos e com boa capacidade de adsorção.

Relevância para o Brasil dos trabalhos desenvolvidos

Segundo o estudo feito por Ciminelli (2002) no Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), as bentonitas estão entre os seis minerais industriais brasileiros (juntamente com o caulim, talco, agalmatolito, barita e vermiculita) com maior potencial de agregação de valor. Esse estudo enfatiza a necessidade de investimentos para ampliação

Segundo o estudo feito por Ciminelli (2002) no Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), as bentonitas estão entre os seis minerais industriais brasileiros (juntamente com o caulim, talco, agalmatolito, barita e vermiculita) com maior potencial de agregação de valor. Esse estudo enfatiza a necessidade de investimentos para ampliação de conhecimento tecnológico, desenvolvimento de novas aplicações e otimização de aproveitamento das reservas brasileiras.

de conhecimento tecnológico, desenvolvimento de novas aplicações e otimização de aproveitamento das reservas brasileiras. Campina Grande (PB) é responsável por 90 % da produção nacional de bentonita e o conhecimento sobre as argilas dessa região ainda é muito modesto. O que existe atualmente são alguns trabalhos voltados para a caracterização e a avaliação do seu potencial tecnológico nas áreas de produção de fluidos empregados na perfuração de poços de petróleo, aglomerantes para moldes de fundição, agentes ligantes para pelletização de minério de ferro e agentes descolorantes de óleos vegetais. Nesse contexto, os trabalhos desenvolvidos no CEFET-MG e na UFMG têm contribuído para (i) o conhecimento da composição mineralógica e das propriedades adsorptivas da bentonita da região de Campina Grande; (ii) a avaliação de seu potencial para obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos; e (iii) a análise do desempenho do material obtido como adsorvente para algumas espécies de metais pesados. Dessa forma, os trabalhos desenvolvidos por esse grupo buscam agregar valor à bentonita nacional a partir da sua modificação estrutural e desenvolvimento de uma aplicação totalmente inovadora para esse material na área ambiental.

Aplicações de argilas modificadas

Dentre as esmectitas, a montmorilonita é um dos argilominerais mais pesquisados para obtenção de materiais híbridos devido à facilidade de intercalação e sua natureza expansível. Além disso, a montmorilonita possui sítios ativos devido à presença das hidroxilas estruturais (ácido de Lewis e Brönsted) (Figura 6a) e cátions interlamelares facilmente trocáveis (Bergaya et al., 2006). O termo intercalação refere-se à inserção reversível de íons, sais e moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas, em compostos com estrutura lamelar, aumentando o espaçamento interlamelar, sem modificar a estrutura destes (Figura 6b).

A inserção de moléculas como óxidos, aminas, polímero e silanos no interior das lamelas, por meio da intercalação, permite manipular a reatividade desses materiais para diferentes aplicações. O objetivo principal da modificação química de superfície inorgânica é associar as propriedades da argila com aquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície. Assim, o material final, denominado de composto híbrido inorgânico-orgânico, apresenta características da matriz inorgânica, como porosidade e resistência mecânica, térmica e química, e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada.

As formas mais comuns de modificar argilominerais são i) pilarização com diferentes oligômeros metálicos; ii) adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica; e iii) imobilização de molécula com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar (funcionalização) (Bergaya; Lagaly, 2001). Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados.

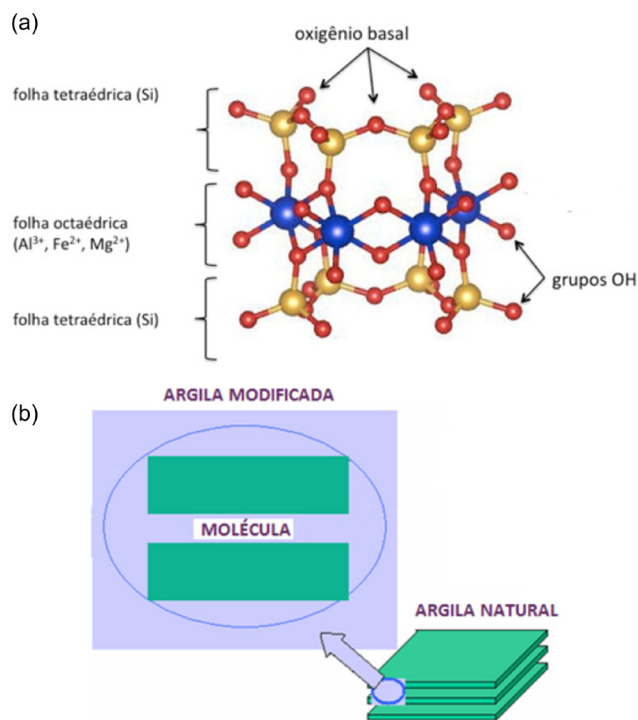


Figura 6: a) Montmorilonita com hidroxilas estruturais; e b) Modificação de argilas por intercalação.

Pilarização

A pilarização de argilas refere-se à inserção de grandes cátions (cátions complexos ou polioxicátions) nos espaços interplanares. As suspensões aquosas são misturadas com a solução pilarizante sob agitação (processo de intercalação). Após a intercalação, as amostras são calcinadas em temperatura superior a 400 °C. Os cátions intercalados agem como pilares entre as camadas consecutivas do argilomineral (Figura 7).

Várias pesquisas relacionadas à pilarização de argilas bentoníticas, mediante soluções intercalantes de diferentes cátions, como alumínio, gálio, zircônio, háfnio e ferro, foram realizadas visando obter catalisadores mais ácidos e mais estáveis termicamente (Klopprogge, 1998; Bachir et al., 2009). A Figura 7 mostra esquematicamente o processo de pilarização de um argilomineral.

As argilas pilarizadas são amplamente utilizadas como adsorventes e também como suporte de catalisadores em grande número de reações como na alquilação de tolueno com metanol e no craqueamento do petróleo. Dentre os agentes pilarizantes para argilas mais utilizados, está o íon de Keggin ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$), conhecido como Al_{13} (Klopprogge, 1998). O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao material, alterando as suas propriedades físico-químicas.

Funcionalização de argilas com organossilanos

Em reações denominadas de funcionalização, a molécula é ligada quimicamente à lamela, estabelecendo novas funções ao composto. A funcionalização de argilas difere-se do processo de obtenção das argilas organofílicas, que se baseia

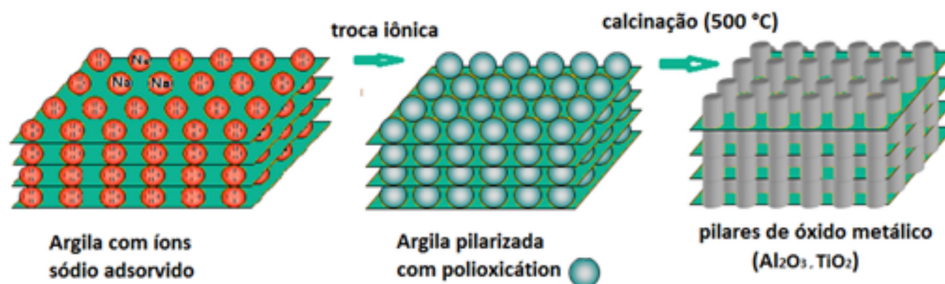


Figura 7: Representação esquemática do processo de pilarização de argila com o óxido de alumínio e óxido de titânio.

na inserção de moléculas orgânicas pelo mecanismo da troca catiônica, que é reversível. Nas reações de funcionalização, são formadas ligações químicas covalentes entre a superfície da argila e as moléculas do composto modificador. O composto resultante pode ser definido como material híbrido ou, mais especificamente, material inorgânico lamelar modificado (Wypych; Satyanarayana, 2004).

Exemplos de aplicações de argilas funcionalizadas

Os minerais argilosos são alvo de diversos estudos por oferecerem matrizes comumente chamadas de hospedeiras, que favorecem os processos de modificação por intercalação. Nosso grupo de pesquisa do INCT-Acqua estuda processos de funcionalização de argilas naturais brasileiras e sintéticas, visando à obtenção de materiais adsorventes com seletividade e especificidade controlada por meio da escolha adequada do grupo funcional e com grande potencial para ser aplicado em processos de separação e pré-concentração de íons metálicos muitos tóxicos como arsênio e cádmio. Uma pesquisa recente do grupo inclui o emprego de argilominerais do grupo das esmectitas, como a montmorilonita e hectorita, como adsorventes de poluentes. Para obtenção de adsorventes mais seletivos e de maior capacidade de imobilização, foi realizada com sucesso pelo grupo a modificação química dessas argilas mediante a introdução de grupos funcionais reativos tais como sulfidril (-SH) e amino (-NH₂) na sua estrutura, utilizando-se silanos como modificadores (Figura 8). Os organossilanos normalmente utilizados apresentam estrutura do tipo R-SiX₃, em que R é o grupo funcional orgânico e X é o grupo hidrolisável, normalmente metoxi (-OCH₃) ou etoxi (-OC₂H₅). O grupo funcional R contém um grupo reativo R' ligado a um grupo espaçador, geralmente o propil, da seguinte maneira: R'-(CH₂)₃-SiX₃ (Figura 8). Esses grupos reativos (R') podem ser vinil (-C=CH₂), amino (-NH₂), mercapto (-SH), dentre outros (Guimarães et al., 2007; 2009).

Os minerais argilosos são alvo de diversos estudos por oferecerem matrizes comumente chamadas de hospedeiras, que favorecem os processos de modificação por intercalação. Nosso grupo de pesquisa do INCT-Acqua estuda processos de funcionalização de argilas naturais brasileiras e sintéticas, visando à obtenção de materiais adsorventes com seletividade e especificidade controlada por meio da escolha adequada do grupo funcional e com grande potencial para ser aplicado em processos de separação e pré-concentração de íons metálicos muitos tóxicos como arsênio e cádmio.

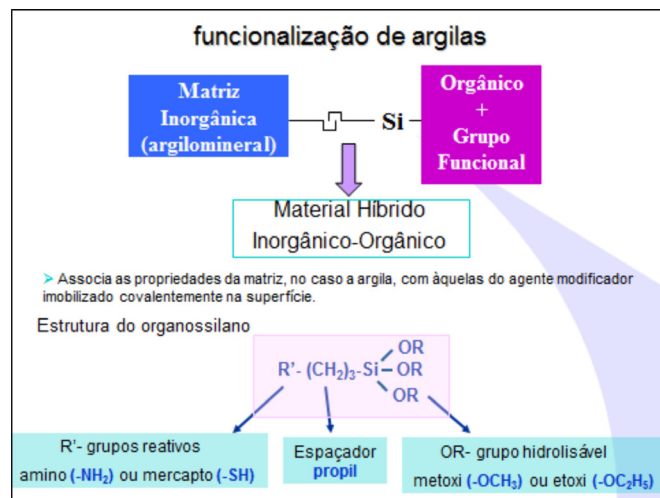


Figura 8: Funcionalização de argilomineral com compostos organossilanos.

O material final, denominado de composto híbrido inorgânico-orgânico, apresentou características da matriz inorgânica (no caso argila) como resistência mecânica, térmica, química, porosidade e da parte orgânica incorporada com grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada. A técnica utilizada permitiu a obtenção de material adsorvente com seletividade e especificidade controlada por meio da escolha adequada do grupo funcional. Sabe-se que metais, tais como mercúrio, cádmio, chumbo, cobre e arsênio, formam complexos estáveis com os grupos -SH e -NH₂, portanto, materiais funcionalizados com esses grupos são promissores como adsorvente em processos de pré-concentração e de separação dessas espécies em águas e efluentes.

Funcionalização com sulfidril (-SH) como adsorvente para Cd(II), Ag(I), As(III) e As(V)

A modificação estrutural da argila, bentonita oriunda da região de Campina Grande, foi realizada por meio da ativação

ácida e posterior intercalação do composto 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. Com essa modificação, foi possível imobilizar o grupo funcional sulfidril na estrutura da argila pela interação entre o radical alcoxi (-OCH₃) das moléculas do silano e as hidroxilas superficiais da argila, formando ligação química de forte caráter covalente (Guimarães et al., 2009) como ilustrado na Figura 9.

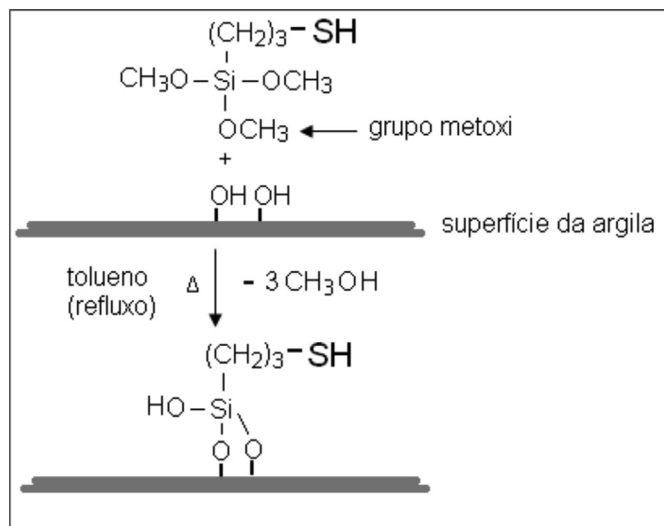


Figura 9: Funcionalização de argilominerais com grupo tiol (-SH) via condensação direta com silanol ou aluminol presentes na superfície da argila na ausência de água (Guimarães et al., 2007b).

Esses materiais representam um grande avanço, pois os resultados indicam que a acessibilidade aos grupos funcionais dos adsorventes desenvolvidos para adsorção de gases variou de 60 a 75 % para as amostras de montmorilonita, dependendo da quantidade de grupos imobilizados, e de 100% para a amostra de argila sintética (Guimarães et al., 2007b; 2007c)

Alteração da morfologia e das propriedades das argilas por meio da modificação superficial

Nossos estudos mostram que a funcionalização da argila bentonita altera muito suas propriedades reológicas e a natureza da interação entre as partículas. Como pode ser observado na Figura 10, a argila funcionalizada forma aglomerados menores comparados aos obtidos com o material *in natura*. Ao contrário do observado com a bentonita natural, a argila organofuncionalizada é filtrada mais facilmente, não forma suspensão estável e gelatinosa em meio aquoso, seca rapidamente ao ar e mantém-se na forma de pó após a secagem. Essas características constituem uma grande vantagem para sua aplicação em processos de separação.

Considerações finais

O constante desafio de tornar os processos industriais menos impactantes em relação ao meio ambiente estimula o desenvolvimento de materiais avançados. Neste capítulo, mostramos como esses materiais avançados podem auxiliar

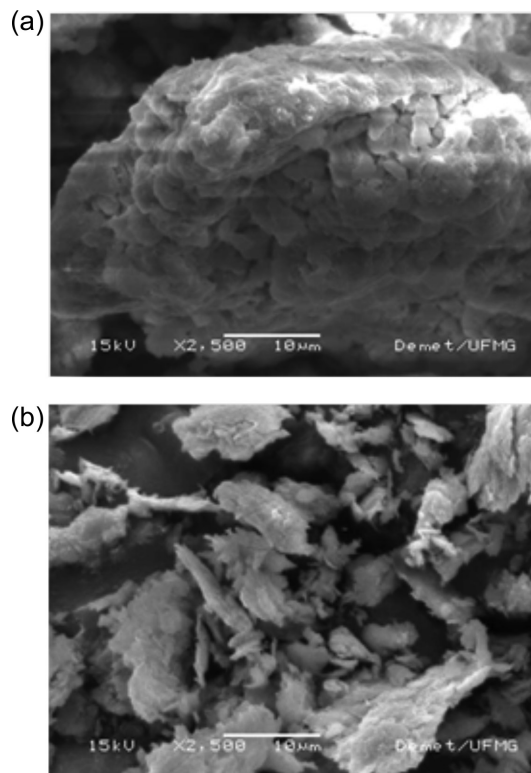


Figura 10: Fotomicrografias (2500 X) obtidas por MEV da bentonita natural (a) e da bentonita funcionalizada (b).

no monitoramento da poluição, na mitigação dos impactos ambientais e no desenvolvimento de processos químicos com alto desempenho ambiental. O conhecimento das propriedades físicas e químicas das espécies, do mecanismo de reações químicas heterogêneas, da estrutura eletrônica e geométrica dos materiais e da termodinâmica dos processos de formação dos sólidos é imprescindível para o desenvolvimento da nanotecnologia. Materiais avançados são desenvolvidos com objetivos cada vez mais específicos como em detecção de gases, estocagem de gases, catálise, retenção de metais, resistência mecânica, peneiras moleculares, dispositivos eletrônicos, conversores de luz, entre outras aplicações.

No caso da indústria extrativa mineral e do meio ambiente, estudos apontam uma oportunidade econômica e estratégica para o desenvolvimento de materiais inovadores (cerâmicos, poliméricos, híbridos e outros) com funções de separação, de imobilização e sequestro de substâncias poluentes. O Brasil tem uma vantagem estratégica pela abundância de matérias-primas e insumos para a produção desses materiais em larga escala.

Angela de Mello Ferreira (angelamello@des.cefetmg.br), engenheira química, mestre em Engenharia Química e doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, é professora adjunta do Departamento de Química/CEFET-MG. Belo Horizonte, MG – BR. **Helio Anderson Duarte** (duarte@ufmg.br), engenheiro químico, mestre em Química Inorgânica e doutor em Química Teórica, é pesquisador 1B do CNPq e professor titular do Departamento de Química – ICEx da UFMG. Belo Horizonte, MG – BR. **Gabriela Cordeiro Silva** (gcsilva25@hotmail.com), bacharel em Física pela UFMG, mestre e doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas pela UFMG, é pesquisadora do INCT-Acqua em nível de pós-doutorado. Belo Horizonte, MG – BR.

Referências

- BACHIR, C. et al. Magnetic titanium pillared clays (Ti-M-PILC). *Clays and Clay Minerals*, 57, 433, 2009.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 19, p. 1-3, 2001.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. Cation and anion exchange. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. (Eds.). *Handbook of clay science*. Developments in clay science. v. 1. Amsterdam: Elsevier, 2006. p. 979-1001.
- CGEE. *Materiais avançados no Brasil 2010-2022*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- CIMINELLI, R. Estudo do mercado dos minerais industriais. *Brasil Mineral*, Ano XIX, No. 206, p. 10, 2002.
- FERREIRA, O.P.; ALVES, O.L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Química Nova*, v. 30, 464-467, 2007.
- GUIMARÃES, A.M.F.; CIMINELLI, V.S.T.; DANTAS, M.S.S.; VASCONCELOS, W.L. Raman and infrared spectroscopy study of thiol modified synthetic nanoclay. In: BRAZILIAN MRS MEETING, 6, 2007. *Proceedings*. Natal: SBPMAT, 2007c. CD-Rom.
- GUIMARÃES, A.M.F.; CIMINELLI, V.S.T.; VASCONCELOS, W.L. Brazilian bentonite organo functionalized with thiol groups for heavy metal uptake. In: VII Meeting of Southern Hemisphere on Mineral Technology and XXII Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2007, Ouro Preto. *Proceedings*. Ouro Preto: UFOP, 2007. v. 2. p. 471-478, 2007b.
- GUIMARÃES, A.M.F.; CIMINELLI, V.S.T.; VASCONCELOS, W.L. Smectite organo functionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science*, v. 42 410-414, 2009.
- KLOPROGGE. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. *Journal of Porous Materials*, v. 5, 1998.
- MITCHELL, J.K. *Fundamentals of soil behavior*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- SANTOS, P.S. *Ciência e tecnologia das argilas*. v. 1. 2. ed. São Paulo: Edgard Bücher, 1989.
- SILVA, G.C.; ALMEIDA, F.S.; DANTAS, M.S.S.; FERREIRA, A.M.; CIMINELLI, V.S.T. Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn₃O₄ magnetic composites. *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 100, p. 161-165, 2013.
- SILVA, G.C.; ALMEIDA, F.S.; FERREIRA, A.M.; CIMINELLI, V.S.T. Preparation and application of a magnetic composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for removal of As(III) from aqueous solutions. *Materials Research*, v. 15, p. 403-408, São Carlos, 2012.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. *Clay surface: fundamentals and applications*. Interface science and technology. Amsterdam: Elsevier. v. 1, p. 2-56, 2004.

Abstract: *Functional Materials for Environmental Protection.* The constant challenge for making the industrial processes less impactful in relation to the environment has stimulated the development of advanced materials denominated functional material. The functional materials have been designed for specific applications that require the control of their structure at the atomic scale, with morphology and dimension controlled according to the desired properties. In this chapter, we show how these advanced materials can assist on monitoring pollution, mitigation of environmental impacts and the development of chemical processes with high environmental performance.

Keyword: Advanced materials, environmental protection, pollution.