

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Tese de Doutorado

**DISSOLUÇÃO DA CRISOTILA BRASILEIRA NA
PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO E
DIPALMITOILFOSFATIDILCOLINA**

Iara Barros Valentim

Orientadora: Prof^a. Dra. Inés Joekes

Agosto/2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

V234d	<p>Valentim, Iara Barros. Dissolução da crisotila brasileira na presença de dodecilsulfato de sódio e dipalmitoilfosfatidilcolina / Iara Barros Valentim. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.</p> <p>Orientadora: Inés Joekes</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Crisotila. 2. Dissolução. 3. Surfatante. 4. Adsorção. I. Joekes, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Dissolution of Brazilian chrysotile in the presence of sodium dodecylsulphate and dipalmitoylphosphatidylcholine

Palavras-chaves em inglês: Chrysotile, Dissolution, Surfactant, Adsorption

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Inés Joekes (orientadora), Miguel Jafelicci Júnior, Pedro Kunihiro Kiyohara, Watson Loh, José Augusto Rosário Rodrigues

Data de defesa: 31/08/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Inés Joeques (Orientadora)

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior (IQ- UNESP/Araraquara)

Prof. Dr. Pedro Kunihiko Kiyohara (IF- USP/São Paulo)

Prof. Dr. Watson Loh (IQ- UNICAMP)

Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues (IQ- UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado defendida pela aluna **Iara Barros Valentim**, aprovada pela Comissão Julgadora em **31 de agosto de 2006**.

Prof^a. Dra. Inés Joeques
(Presidente da Banca)

“A palavra não foi feita para enfeitar, brilhar como ouro falso; a palavra foi feita para dizer.”

Graciliano Ramos

A minha família, em especial a minha mãe, por ser esta mulher admirável que sempre acreditou em mim.

Ao meu esposo, Pedro, pelo incentivo constante, pelo amor e por me mostrar que tudo acontece quando a gente sonha....

Agradecimentos

À Inés pelo apoio, pela liberdade e orientação.

À Nádia por estar sempre disposta a ajudar.

À Josinha e à Chrislane por serem minhas amigas desde que cheguei aqui na Unicamp.

À Paula, à Rita, ao Jonathan e ao Adriano pelas conversas divertidas de todos os dias.

Ao Willians, à Carla e à Vanusa pelas horas que estudamos juntos.

À Carol e à Adriana pelo apoio que recebi desde o início.

À Milene Martins pela atenção e pela preparação dos lipossomas.

Aos Professores Francisco Pessine por permitir a preparação dos lipossomas em seu laboratório e Pedro Volpe pela atenção.

À Dircilei pelo imenso auxílio no laboratório.

Às amigas de todas as horas: Chrislane, Josinha, Nádia e Vanusa pelo apoio e ajuda naqueles momentos tão difíceis que eu e o Pedro passamos! Obrigada.

À Branci, à Terê e à Edvânia por manterem contato apesar da distância.

Aos funcionários do IQ, em especial: Bel, Rodrigo e André da CPG, Helena do ICP, Paula e Judite do “xérox” e todos da BIQ pela atenção.

À SAMA pelo fornecimento de crisotila.

À CAPES pela bolsa concedida.

Iara Barros Valentim

Súmula Curricular

Formação Acadêmica

✧ **Mestre em Química e Biotecnologia:** Área de concentração: Química Orgânica (2000-2002).

Departamento de Química – Universidade Federal de Alagoas - UFAL

✧ **Graduação:** Engenharia Química (1994-1999)

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Publicações

✧ Valentim, I. B.; Joekes, I. “Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile”. *Colloids Surf. A*, no prelo (2006).

✧ Valentim, I. B.; Ataíde, T. R.; Sant’ana, A. E. G. “Chemical Synthesis of Tricaproin, Trienantin and Tricaprylin”. *Intern. J. Food Sci. Techn.*, aceito para publicação (2006).

Participações em Congressos

✧ Valentim, I. B.; Martins, M. H.; Joekes, I. “Interação de dipalmitoil fosfatidilcolina com crisotila”. Em: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

✧ Valentim, I. B.; Fregonesi, A.; Joekes, I. “Interação entre crisotila, sólidos e cm-glucana”. Em: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

✧ Valentim, I. B.; Joekes, I. “Adsorption of Sodium Dodecylsulfate of Chrysotile”. Em: 15th Internacional Surfactants in Solution Symposium - SIS 2004, 2004, Fortaleza.

✧ Valentim, I. B.; Joekes, I. “Interação de Surfatante Aniônico com Crisotila”. Em: XXVI Congresso Latino Americano de Química/ 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador.

Extensão

Participação no programa *Ciências & Arte nas Férias*, realizando atividades de monitoria nos projetos, no período de janeiro e fevereiro:

✧ Alterações da medula do cabelo causadas por tratamentos diários. Unicamp, 2006.

✧ Efeito de condicionadores anti-frizz na proteção da umidade do cabelo. Unicamp, 2005.

✧ Análise das alterações de cor de cabelos tingidos após tratamento com xampus. Unicamp, 2004.

DISSOLUÇÃO DA CRISOTILA BRASILEIRA NA PRESENÇA DE DODECILSULFATO DE SÓDIO E DIPALMITOILFOSFATIDILCOLINA

Tese de Doutorado

Iara Barros Valentim

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes

Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – CEP: 13083-970

Campinas, São Paulo, Brasil

RESUMO

O uso de crisotila tem diminuído devido aos riscos de doenças no pulmão associadas à sua inalação. As partículas inaladas interagem com o fluido pulmonar, cujo principal componente é o dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC). A crisotila brasileira é rapidamente dissolvida/desintegrada no pulmão. Mas não há estudos quantitativos da influência do DPPC, ou de outro surfatante, na dissolução da crisotila. Neste trabalho, foram investigados o comportamento químico e a dissolução da crisotila na presença do DPPC sob condições fisiológicas. Foi estudada também a dissolução da crisotila na presença de um surfatante aniônico, o SDS (dodecilsulfato de sódio).

Isotermas de adsorção de DPPC em crisotila sonicada foram obtidas a 25, 37 e 55°C para um meio contendo apenas água e um meio com pH e força iônica similar ao do pulmão. O DPPC em água adsorve-se em crisotila sonicada atingindo um patamar em torno de 15 mg g⁻¹, que dobra quando as condições do meio simulam o ambiente pulmonar. Isotermas de adsorção de SDS em crisotila sonicada foram obtidas a 25 e 40°C com e sem controle da força iônica. Um máximo foi atingido em torno de 14 mg g⁻¹, que dobra quando a força iônica do meio é controlada. A dissolução de crisotila na presença do DPPC ou SDS foi avaliada através das medidas do íon magnésio e do silício encontrados no meio, nas mesmas condições das isotermas. A concentração de íons magnésio extraída da crisotila a 37 °C é 10% menor para o sistema água/DPPC/crisotila com relação ao controle (ausência do surfatante), que ficou em torno de 6,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. A concentração de silício extraída a 37 °C não foi influenciada pela presença do DPPC e ficou em torno de 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Para o meio similar ao pulmonar a 37 °C, a concentração de íons magnésio foi semelhante ao do controle e ficou em torno de 2,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ indicando que o DPPC não influencia nestas condições. A presença de DPPC também não influenciou na extração do silício. A concentração de silício liberada pela crisotila foi aproximadamente igual para todos os meios. Já para o SDS, a concentração de íons magnésio extraída da crisotila é influenciada pela CMC (concentração micelar crítica).

Os mecanismos de dissolução das camadas de brucita e tridimita são diferentes. Em ambiente similar ao pulmonar, o mecanismo proposto para dissolução de brucita foi baseado na sua interação com os íons H⁺, enquanto a dissolução de tridimita foi baseada no processo de hidrólise. A dissolução da camada de brucita é influenciada pela presença de SDS no meio água/SDS/crisotila, onde o mecanismo foi fundamentado na formação do sal dodecilsulfato de magnésio.

DISSOLUTION OF BRAZILIAN CHRYSOTILE IN THE PRESENCE OF SODIUM DODECYLSULPHATE AND DIPALMITOYLPHOSPHATIDYLCHOLINE

Doctorate Thesis of Iara Barros Valentim

Adviser: Inés Joekes

Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – CEP: 13083-970

Campinas, São Paulo, Brazil

ABSTRACT

The use of chrysotile has decreased markedly because of health risks in the lungs associated with its inhalation. Inhaled particles become coated by extracellular lung fluid, which is mainly dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). It is known that Brazilian chrysotile is rapidly removed from the lungs, but quantitative studies about DPPC or any other surfactant on chrysotile dissolution process were not investigated. In this work, chemical behavior of chrysotile and its dissolution process in the presence of DPPC were investigated using physiological conditions. Additionally, the influence of the sodium dodecylsulphate (SDS) on the chrysotile dissolution process was studied.

Adsorption isotherms for DPPC on sonicated chrysotile were obtained in water and in a buffer solution with pH and ionic strength comparable to lungs medium, at different temperatures 25, 37 and 55 °C. Adsorbed DPPC onto sonicated chrysotile from water reaches a plateau at approximately 15 mg g⁻¹, which is half the value observed for physiological conditions. Adsorption isotherms of SDS on sonicated chrysotile were obtained with and without ionic strength control at different temperatures 25 and 40°C. For both temperatures, a maximum of about 14 mg g⁻¹ was observed for the isotherm obtained for the system without ionic strength control. This value is two times lower than the value observed for the systems with ionic strength control. Chrysotile dissolution process was investigated through quantification of magnesium and silicon released in the medium by chrysotile. In the presence of water/DPPC at 37 °C, the magnesium concentration released in the medium by chrysotile was lower than the control, which was about 6.5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Silicon concentration, at 37 °C, was not altered by the presence of DPPC. Its concentration was around 3.0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. In physiological conditions at 37 °C, magnesium concentration is similar to the control, which is about 2.0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, meaning that the dissolution process is not affected by the presence of DPPC. The silicon released was also not influenced by the presence of DPPC. The silicon concentration released by chrysotile is similar at all medium tested. The critical micelle concentration (CMC) of SDS influences on the magnesium released by chrysotile.

The dissolution mechanisms of brucite and tridymite layers are different. Under physiological conditions, the proposed mechanism of brucite dissolution was based on its interaction with H⁺ ions. The mechanism of tridymite dissolution was based on the hydrolysis process. For SDS at water/SDS/chrysotile medium, the mechanism of brucite dissolution was based on the salt formation between magnesium and surfactant.

SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO	1
I.1 Crisotila	3
I.2 Surfatante Pulmonar	7
I.3 Patogenicidade de Fibras	10
I.4 Dissolução e lixiviação de minerais	15
I.5 Determinação do tempo necessário para a completa destruição da partícula para reações fluido-partícula não-catalisadas	18
II OBJETIVOS	23
III PARTE EXPERIMENTAL	27
III.1 Materiais	29
III.2 Métodos	30
III.2.1 Preparação das soluções de surfatantes.....	30
III.2.2 Determinação da concentração de surfatantes.....	31
III.2.3 Tratamento da superfície de crisotila.....	32
III.2.4 Efeito da variação da massa de crisotila.....	34
III.2.5 Cinética de adsorção.....	34
III.2.6 Isotermas de adsorção de surfatantes em crisotila.....	35
III.2.7 Densidade óptica e pH do sistema SDS/crisotila.....	35
III.2.8 Análise no Infravermelho.....	36
III.2.9 Dissolução de crisotila na presença de surfatante.....	37
IV RESULTADOS	41
IV.1 Efeito da variação da massa de crisotila	43
IV.2 Cinética de adsorção	46
IV.3 Isotermas de adsorção de surfatantes em crisotila	47
IV.3.1 Isotermas de adsorção de DPPC em crisotila.....	47
IV.3.2 Isotermas de adsorção de SDS em crisotila.....	53
IV.4 Dissolução de crisotila na presença de surfatante	60
IV.4.1 Influência do DPPC na dissolução da crisotila.....	60
IV.4.2 Influência do SDS na dissolução da crisotila.....	70

V DISCUSSÃO	73
V.1 Estimativa do tempo necessário para a destruição completa da crisotila.....	76
V.2 Como ocorre a dissolução da crisotila em um fluido similar ao ambiente pulmonar?.....	79
V.3 Diferenças entre SDS e DPPC com relação à dissolução da camada de brucita.....	89
VI CONCLUSÕES	95
VI.1 Perspectiva.....	99
VII REFERÊNCIAS	101
VIII ANEXO	111
VIII.1 Deduções das equações para o modelo do núcleo não-reagido para partículas cilíndricas.....	113
VIII.2 Estruturas das vesículas multilamelar e unilamelar.....	122

I INTRODUÇÃO

Sabe-se que há uma correlação entre o desenvolvimento de doenças no pulmão e a sua exposição com asbestos e outras partículas. Os efeitos biológicos dos asbestos são influenciados por vários fatores como sua dimensão, carga superficial, capacidade de gerar espécies reativas (radicais hidroxilas) e biopersistência. As partículas inaladas que alcançam a região brônquio-alveolar do pulmão interagem com o fluido que reveste a parede interna desta região, cujo principal componente é um surfatante, dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), que tem como função principal estabilizar a estrutura pulmonar para prevenir o colapso do pulmão na expiração. E assim, após esta interação as propriedades superficiais das partículas são modificadas. Esta modificação é crucial para o processo de eliminação da partícula que é posteriormente efetivado por macrófagos. Existem alguns estudos com relação à eliminação de partícula no pulmão que mostram que há diferenças entre os vários tipos de asbestos. Em particular, o asbesto do tipo crisotila é mais rapidamente eliminado do pulmão, mas o mecanismo pelo qual a crisotila e outras partículas interagem com a região pulmonar e como ocorre a sua eliminação ainda não foi elucidado.

I.1 Crisotila

Os termos asbestos (origem grega: incombustível) ou amianto (origem latina: incorruptível) são designações comerciais atribuídas a silicatos fibrosos encontrados na natureza [1]. Os minerais asbestiformes são divididos em duas classes de acordo com sua composição química e estrutura cristalina: a classe dos anfibólios e a classe das serpentinas. Os anfibólios são fibras duras, retas, pontiagudas, têm uma alta concentração de ferro em sua composição e agrupam-se em cinco variedades: antofilita, amosita (amianto marrom), crocidolita (amianto azul), actinolita e tremolita. Estas fibras, que se propagam facilmente no

ar e são eliminadas com dificuldades pelo sistema respiratório, foram muito utilizadas até os anos 70, mas sua comercialização está proibida devido a seus efeitos danosos à saúde [1,2]. As serpentinas têm como principal variedade a crisotila, que é conhecida como amianto branco, sua estrutura fibrosa é flexível, fina e sedosa sendo seus efeitos para a saúde muito menos prejudiciais que os anfíbólios [1].

A SAMA Mineração de Amianto Ltda é a única mineradora responsável pela extração do amianto no Brasil e a produção brasileira em grande escala iniciou-se em 1967 [3]. O amianto explorado é do tipo crisotila, ausente de outra variedade de amianto, e o Brasil ocupa a posição de terceiro maior produtor mundial [3]. A tecnologia de beneficiamento é realizada através de processos físicos de separação como: britagem, peneiramento, aspiração mecânica das fibras e limpeza da fração fibrosa. Atualmente, de toda a produção de crisotila brasileira, que é em torno de 175 mil toneladas/ano, 65% é exportada para mais de vinte países. Os 35% restantes são empregados em produtos de cimento-amianto (94%) [4] e em produtos de fricção (6%) [3].

A crisotila é um silicato de magnésio hidratado fibroso e cela unitária ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), consistindo de camadas octaédricas de brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] covalentemente ligadas às camadas tetraédricas de tridimita (SiO_4) [1,5,6], como mostrada na Figura 1 (a). As camadas de brucita e tridimita são conectadas através da ligação Mg-O-Si. As fibras de crisotila são constituídas por fibrilas como mostrada na Figura 1 (b). A estrutura cristalina da crisotila é a de um filossilicato lamelar semelhante à caulinita. As dimensões da camada de brucita e da camada de tridimita são diferentes (em uma cela ortoexagonal, $a = 5,4 \text{ \AA}$ e $b = 9,3 \text{ \AA}$ para a brucita e $a = 5,0 \text{ \AA}$ e $b = 8,7 \text{ \AA}$ para tridimita). Duas de cada três hidroxilas da

camada de brucita estão substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraedros de SiO_4 , como mostrado na Figura 1 (c).

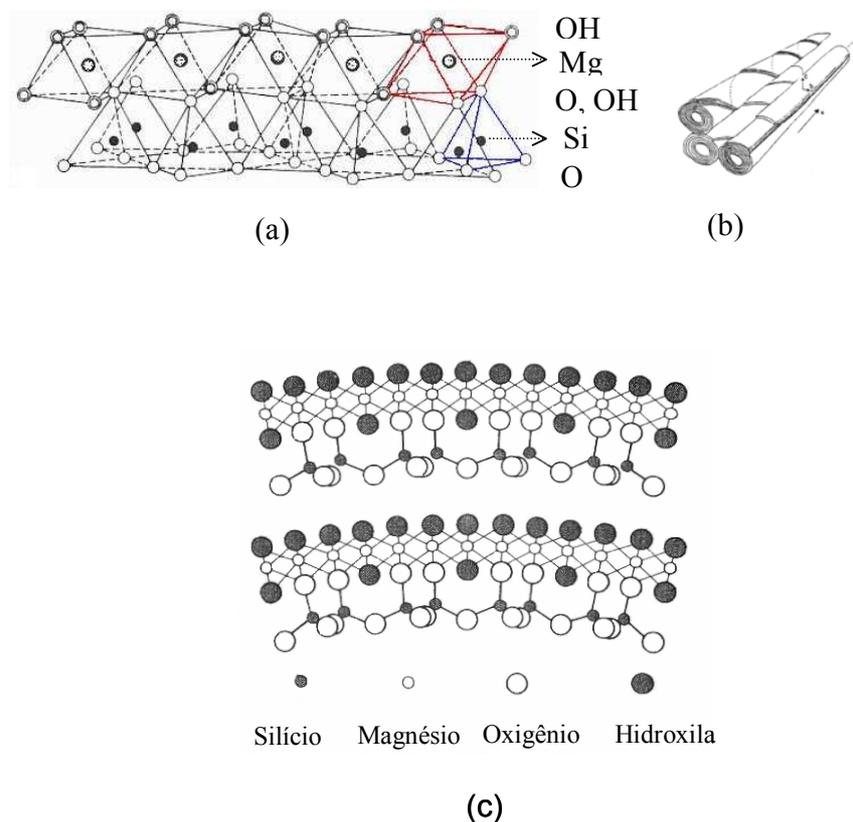


Figura 1: Representação esquemática da bicamada brucita-tridimita (a), do empacotamento de fibrilas formando a fibra de crisotila (b) [1, 8] e da curvatura das camadas 1:1 da parede de uma fibrila de crisotila (c) [7].

Devido a esta diferença há um elevado grau de desemparelhamento ou distorção que leva ao encurvamento da bicamada de forma que as tensões que surgem na rede cristalina diminuam. Essa bicamada se fecha formando uma fibrila de crisotila, que podem formar cilindros concêntricos perfeitos ou não concêntricos, aparecendo como espirais em secção ou corte transversal da fibrila [4]. Sendo que a camada de brucita está voltada para o lado externo

da curvatura. Cada fibrila apresenta uma estrutura altamente organizada, constituída de 16 a 18 bicamadas de brucita-tridimita [1,7] e, às vezes, podem estar preenchidas por um material não cristalino [7]. A crisotila da SAMA Mineração de Amianto Ltda tem diâmetro externo das fibrilas em torno de 50 nm e uma espessura da parede em torno de 7,5 nm [7].

A crisotila tem propriedades físicas importantes, sendo considerada um material de boa flexibilidade, alta resistência à tensão de $31 \times 10^3 \text{ kgf cm}^{-2}$, calor específico de $1,1 \text{ kJ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, densidade $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ e uma área superficial que varia de 5 a $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dependendo da sua origem [1]. A crisotila é termicamente estável, em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ há desidratação intensa de camada de brucita [9]. Segundo Souza Santos e Yada [10] até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, nenhuma mudança morfológica foi observada para crisotila. Acima de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, um outro material chamado de forsterita (Mg_2SiO_4) foi identificado. Em torno de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, há perda de hidroxila estrutural [11]. Com relação as suas propriedades químicas, a crisotila se decompõe quando reage com ácidos [1], removendo a camada de brucita e expondo a camada de tridimita. Parizotto [12], através de medidas de área superficial por BET, observou que a crisotila lixiviada com HCl apresentou área superficial maior que a crisotila original. Em meios básicos, a crisotila é bastante estável [1].

A superfície externa das fibras de crisotila é formada predominantemente de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pundsack [13,14] descreveu que suspensões aquosas de crisotila possuem pH 10,33. Este valor é comparável ao pH 10,37 de suspensões aquosas de hidróxido de magnésio. Em outro estudo Pundsack e Reimschuessel [15] investigaram oito variedades de crisotila constatando que íons magnésio e hidróxido se dissociavam a partir da superfície das mesmas, alcançando um equilíbrio comparável a suspensões aquosas de hidróxido de magnésio. O produto de solubilidade determinado para fibras de crisotila é também da mesma ordem de grandeza do

produto de solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $K_{ps} \sim 10^{-11}$. Pundsack foi o primeiro autor a mencionar que a superfície de crisotila adquire carga positiva em pH menor que 10. Posteriormente, Martinez e Zucker [16] obtiveram a curva de potencial zeta em função do pH e observaram um potencial zeta positivo entre pH 3 e 11. O ponto isoelétrico foi determinado em um pH 11,8. Bonneau e colaboradores [17] estudaram as propriedades ácido-base da superfície da crisotila e o número de sítios superficiais calculado a partir da cela unitária da crisotila foi de $1,2 \times 10^{19} \text{ OH m}^{-2}$. Estes autores mostraram, pela adsorção de ácido benzóico, que pelo menos 31,7% dos grupos hidroxilas da superfície lateral da crisotila comportavam-se como sítios adsorptivos básicos. Já para uma molécula como CO_2 , apenas 3,2% dos grupos hidroxilas da superfície lateral atuam como sítios básicos fortes. Devido à existência de uma alta densidade de sítios básicos a crisotila é capaz de apresentar atividade superficial em fenômenos de adsorção e/ou catalíticos.

A crisotila foi estudada em nosso grupo de pesquisa como suporte de catalisadores inorgânicos [18,19], enzimas [20] e biocatalisadores [21,22]. Também foi estudada a influência do principal componente da parede celular dos biocatalisadores no processo de adesão com crisotila [23]. Fachini [24] estudou a degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio, com aeração externa, utilizando a crisotila como catalisador.

I.2 Surfatante Pulmonar

O fluido que reveste a superfície alveolar e a superfície dos bronquíolos no pulmão é constituído de proteínas (10-20% em massa) e lipídeos (80-90% em massa). Cerca de 70 a 80% dos lipídeos totais são compostos de fosfatidilcolinas. Dentre as fosfatidilcolinas, dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) varia em torno de 50-70% [25]. O DPPC é um surfatante

zwitteriônico, como mostrado na Figura 2, e sua função principal é estabilizar a estrutura pulmonar para prevenir o colapso do pulmão na expiração, diminuindo a tensão interfacial ar-líquido do alvéolo [25, 26].

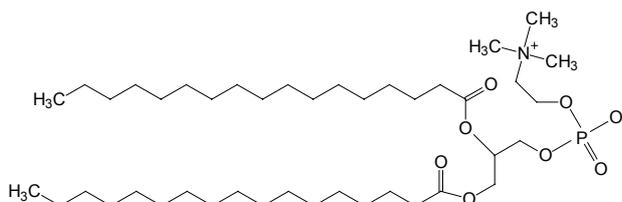


Figura 2: Estrutura do dipalmitoilfosfatidilcolina.

A Figura 3 mostra a localização dos alvéolos no pulmão. As moléculas de DPPC estão arranjadas de forma compacta na superfície alveolar, sendo orientadas em uma monocamada com suas caudas apolares voltadas para o ar e suas cabeças voltadas para as células alveolares [27]. Quando o ar é expulso do pulmão, o volume e a área da superfície dos alvéolos diminuem. O esvaziamento completo do espaço alveolar é evitado pelo surfatante, pois as moléculas de DPPC bastante agregadas resistem à compressão. O preenchimento de um espaço aéreo colabado (murcho), requer muito mais força do que a expansão de um espaço aéreo já existente [27,28,29].

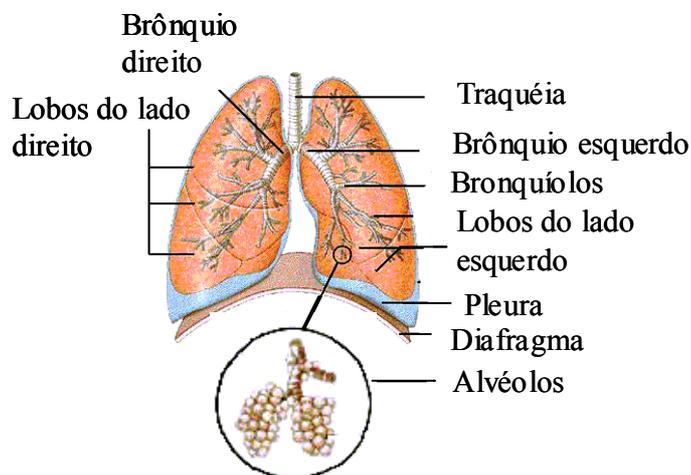


Figura 3: Esquema ilustrativo do pulmão.

O surfatante alveolar é continuamente sintetizado, secretado e reciclado pelas células alveolares. A deficiência na produção deste surfatante causa o colapamento alveolar, levando à dificuldade na respiração. Esta deficiência provoca em bebês prematuros a síndrome do desconforto respiratório (SDR), que pode ser tratada pela introdução de surfatante exógeno nos pulmões [30].

Outra função do surfatante alveolar é envolver partículas que alcançam o alvéolo pulmonar. De acordo com a literatura, quando partículas ou microrganismos são inalados, alcançando o alvéolo, os níveis de macrófagos e surfatantes são elevados simultaneamente [26, 31]. Os macrófagos alveolares possuem receptores específicos que se ligam às partículas ou microrganismos e a partir daí ocorre a fagocitose. Estudos revelaram que a fagocitose só se inicia depois que as partículas são revestidas pelo surfatante [31]. Estudos *in vitro* com macrófagos e partículas (quartzo) revestidas previamente com DPPC mostraram que os efeitos

citotóxicos de tais partículas sobre os macrófagos diminuíram em relação ao controle [32,33]. Desse modo, o surfatante pulmonar é de extrema importância para o sistema respiratório.

I.3 Patogenicidade de Fibras

Os efeitos patogênicos de asbestos associados com a sua inalação já estão bem estabelecidos [1], como descritos na Tabela 1. Mas há um grande debate sobre a patogenicidade dos diferentes tipos de asbestos [32,34]. Vários estudos envolvendo células pulmonares e asbestos (crisotila, amosita e crocidolita) já foram realizados [35,32] e mostraram que amosita e crocidolita são estáveis *in vivo* por longos períodos de tempo, enquanto que a crisotila é quebrada [35]. Testes *in vitro* com macrófagos alveolares e crisotila revelaram, por microanálise química de raios X, que a crisotila fagocitada tinha razão Si/Mg maior que a crisotila controle [36].

O comprimento da fibra é um dos fatores determinantes na patogenicidade e na capacidade de persistência no pulmão. Fibras longas não podem ser fagocitadas adequadamente, podendo resultar em uma fagocitose frustrada ou múltipla, sendo a mesma fibra fagocitada por vários macrófagos. Isto estimula um processo inflamatório celular, que pode contribuir para a fibrose (Tabela 1). Fibras curtas são mais facilmente fagocitadas e dependendo da quantidade inspirada não estimulam o processo inflamatório [37].

Tabela 1: Efeitos patogênicos de asbestos em humanos.

Efeitos	Descrição
Asbestose ou fibrose	É uma doença do pulmão irreversível, progressiva e não-maligna. Quando as fibras alojam-se nos alvéolos pulmonares, o organismo para se defender produz uma proteína, em consequência do processo inflamatório, que provoca o enrijecimento dos alvéolos. Este processo pode deixar o pulmão sem elasticidade, diminuindo sua capacidade respiratória.
Afecções na pleura	É um aumento na espessura da camada superficial dos pulmões depois da exposição a asbestos. Raramente provocam alguma deficiência pulmonar e não estão relacionadas com a asbestose ou câncer.
Câncer no pulmão	A permanência de fibras no pulmão pode causar uma lesão celular, alterando o processo de divisão e reprodução da célula, produzindo um excesso de tecido que dá origem ao tumor.
Mesotelioma	É uma forma rara de tumor maligno que se desenvolve no mesotélio, uma membrana que envolve o pulmão. Este tipo de câncer está associado à inalação dos anfíbolios.

Bernstein e colaboradores [38] mostraram que fibras de crisotila canadense foram rapidamente removidas do pulmão de ratos. Os autores observaram que fibras mais longas que 20 μm foram diminuídas a fibras curtas com um tempo de meia-vida de 16 dias, provavelmente por dissolução/desintegração.

Bernstein e colaboradores [39] também mostraram que as fibras de crisotila brasileira (> 20 μm) foram rapidamente dissolvidas/desintegradas do pulmão em um tempo de meia-vida de 1,3 dia, passando de fibras longas para fibras mais curtas. Esperava-se que a divisão

das fibras maiores aumentasse o número das menores, o que poderia ser o responsável por essa diferença nos índices de eliminação. Essas fibras menores jamais foram encontradas em grupo, e sim de forma separada, em fibrilas inteiras e, às vezes, desenroladas em uma das extremidades [39].

Em outra análise similar Bernstein e colaboradores [40,41] mostraram que fibras de crisotila *calidria* da Califórnia, mais longas que 20 μm , foram rapidamente dissolvidas/desintegradas do pulmão para fibras mais curtas com um tempo de meia-vida de 7 horas. Nenhuma evidência de reação inflamatória foi detectada. Contrariamente, a tremolita, que é um anfibólio e é frequentemente encontrada como contaminante em algumas variedades de crisotila, mostrou-se extremamente danosa para o sistema respiratório. As fibras de tremolita, depositadas no parênquima pulmonar não foram dissolvidas/desintegradas e resultaram quase que imediatamente em uma reação inflamatória. Após 1 dia da interrupção da exposição foram observadas inflamação e formação de granulomas, sendo que estes granulomas haviam se tornado fibróticos após 14 dias. Os autores concluíram que as fibras longas de tremolita uma vez depositadas no pulmão permaneciam intactas, apresentando um tempo de meia-vida praticamente infinito.

Amosita e crocidolita são menos danosas que a tremolita. No estudo feito por Hesterberg e colaboradores [42] foi avaliada a biopersistência da amosita e crocidolita no pulmão de ratos. Eles observaram que o tempo de meia-vida da amosita foi de 400 dias e da crocidolita foi de 817 dias, indicando que estas fibras permanecem estagnadas no pulmão e quase nenhuma deterioração ocorre com estas fibras durante pelo menos um ano de residência.

Estas descobertas apresentam uma base importante para a comprovação das diferenças entre a crisotila e os anfibólios. A crisotila é muito menos biopersistente que os anfibólios e

isto pode explicar porque ela tem uma baixa patogenicidade. De um modo geral, a baixa biopersistência da crisotila é uma das explicações para sua baixa carcinogenicidade quando comparadas com anfibólios.

Embora a maioria das pesquisas envolva o amianto, outros materiais também estão sendo avaliados quanto a sua patogenicidade, tais como: fibras cerâmicas refratárias (RCF), fibras de vidro sintéticas (MMVF), zeólitas e fibras de carbetto de silício.

Existe uma considerável heterogeneidade no potencial patogênico de diferentes fibras respiráveis. Hesterberg e colaboradores [42] investigaram a biopersistência de oito fibras de vidro sintéticas em ratos. Para as fibras do tipo RCF, MMVF21 (*rock wool*), MMVF32 e MMVF33 o tempo de meia-vida para fibras mais longas que 20 μm ficou numa faixa de 50-80 dias, enquanto para as fibras de vidro do tipo MMVF (10, 11, 22 e 34) (*glass wool* e *slag wool*) variou de 6-9 dias. Para os estudos de inalação crônica as fibras RCF, MMVF21, MMVF32 e MMVF33 mostraram-se patogênicas (positivo para fibrose), já as fibras que possuem tempos de meia-vida curtos como MMVF (10, 11, 22 e 34) não se mostraram patogênicas. Estes resultados apontam para um fato muito importante: quanto maior for o tempo de residência da fibra no pulmão maior é a probabilidade da mesma se mostrar patogênica.

Wardenbach e colaboradores [43] classificaram vários tipos de fibras quanto ao seu potencial carcinogênico como mostrado na Tabela 2. Estes autores são membros do subgrupo de fibras/pós do comitê de toxicologia do IARC (International Agency for Research on Cancer).

Tabela 2: Classificação do potencial carcinogênico de algumas fibras [43].

Fibras	Classificação
Asbestos	Grupo 1
Fibras cerâmicas refratárias (RCF)	Grupo 2B
Fibras de vidro sintéticas (<i>glass wool, rock wool e slag wool</i>)	Grupo 3

Grupo 1: carcinogênico em humanos; grupo 2B: com possibilidade de ser carcinogênico em humanos; grupo 3: não carcinogênico em humanos.

É razoável perguntar se todas as fibras biopersistentes longas têm patogenicidade iguais. Existem evidências que algumas fibras longas têm sua patogenicidade aumentada e isto pode ser uma consequência de sua reatividade superficial. Por exemplo, algumas fibras possuem um certo percentual de ferro em sua superfície e alguns autores atribuem que o estresse oxidativo em células causado pela presença de íons ferro é crucial no efeito da fibra com relação ao mecanismo carcinogênico, fibrótico e inflamatório. Fach e colaboradores [44] investigaram *in vitro*, utilizando células de hamster, o potencial mutagênico de dois tipos de zeólitas de ocorrência natural, erionite e mordenite.

Os autores observaram que erionite é mais citotóxica que mordenite. Mordenite não se mostrou mutagênica em nenhuma das concentrações testadas e seu potencial mutagênico não foi aumentado pela presença de íons ferro no meio. Contrariamente, eronite se mostrou mutagênica acima de uma concentração de $6 \mu\text{g cm}^{-2}$ e o seu potencial mutagênico foi aumentado significativamente pela adição de íons ferro. Sabe-se que ambas as fibras

naturalmente têm um certo percentual deste elemento em sua superfície e que também têm a mesma capacidade de adsorver ferro em sua superfície. Isto sugere que ambas têm a mesma habilidade de transportar íons ferro para o interior da célula. O que as diferencia é que o ferro na superfície destas zeólitas está coordenado de forma diferente. A química de coordenação de íons ferroso/férrico é importante para geração de radicais hidroxila. Apenas alguns minerais contendo ferro em sua superfície com potencial redox e estado de coordenação corretos são ativos na geração destes radicais [45].

Fisher e colaboradores [46] investigaram a liberação de íons ferro a partir de várias fibras em uma solução comparável ao meio pulmonar. Eles observaram que a fibra de carvão de silício liberou baixíssimas concentrações de ferro em solução e não apresentou atividade na geração de radicais hidroxilas. Se os autores julgassem tal fibra apenas por este critério diriam que a fibra não é patogênica, mas é conhecido que ela é uma das fibras mais patogênicas já estudadas. Isto indica que outros fatores estão envolvidos nos efeitos carcinogênicos da fibra de carvão de silício.

I.4 Dissolução e lixiviação de minerais

A dissolução é um processo que altera completa ou parcialmente a composição do mineral devido à lixiviação de seus componentes [47]. A dissolução completa ocorre quando o sólido se solubiliza completamente no solvente formando uma mistura homogênea. A dissolução parcial ou seletiva ocorre devido à solubilização preferencial de determinados componentes da superfície. A lixiviação é um processo de extração, que pode ser feito de forma contínua ou em batelada, de constituintes químicos de uma rocha, mineral ou depósito sedimentar pela ação de um fluido [48]. A dissolução seletiva pode ser congruente ou

incongruente. A congruente ocorre quando não há surgimento de uma segunda fase sólida na solução, ou seja, o mineral se dissolve em seus íons constituintes. Já a dissolução incongruente ocorre quando as espécies solubilizadas reagem entre si formando uma nova fase insolúvel [47].

A dissolução do mineral é fortemente dependente das condições do meio (força iônica, pH, capacidade tamponante, temperatura, concentração e o tipo de solvente) e, portanto, pode variar de acordo com a região na qual foi exposto. Isto indica a dificuldade em prever o comportamento da dissolução de sólidos em sistemas complexos como *in vivo*. Assim, experimentos que simulem, se possível, cada região que compõem tais sistemas são úteis para planejar um protocolo experimental e caracterizar o meio. A cinética de dissolução e a solubilidade de sólidos dependem do seu tamanho e de sua geometria. Para partículas muito pequenas (1-100 nm) espera-se que elas se dissolvam mais rapidamente do que partículas macroscópicas do mesmo sólido [49].

O processo global de dissolução de minerais em uma solução aquosa pode ser controlado pela reação química na sua superfície ou por fenômenos de transporte. Para dissolução controlada pela reação química, ocorre a formação de vazios largos e profundos na superfície do mineral, indicando que a maior parte desta dissolução ocorre em pontos específicos da superfície com excesso de energia [47]. Se a dissolução for controlada por fenômenos de transporte a superfície é atacada de forma tão rápida e não específica que os vazios surgirão em toda a superfície. Após este ataque os produtos gerados atravessam uma região chamada de camada difusional que fica entre a superfície do sólido e o interior da solução. Esta camada é densamente ocupada por íons, moléculas, biomoléculas, etc.

Dependendo da dificuldade de se atravessar esta camada, esta etapa pode torna-se a controladora de velocidade [49].

A análise das formas das curvas cinéticas de dissolução pode fornecer informações sobre os fenômenos que estão acontecendo neste processo. Se a curva cinética de liberação de uma determinada espécie a partir da superfície do mineral exibe uma curvatura aproximadamente parabólica, isto indica que a velocidade de dissolução é controlada difusionalmente e segue a relação [50] mostrada na equação (1):

$$C_t = C_{t=0} + kt^{1/2} \quad (1)$$

onde C_t é a concentração da espécie em solução no tempo t , $C_{t=0}$ é a concentração da espécie extraída muito rapidamente e k é a constante de velocidade que é determinada a partir da inclinação da reta de C_t em função de $t^{1/2}$. Este comportamento é chamado lei de velocidade parabólica. Depois de um tempo suficientemente longo a curva pode tornar-se linear. Em alguns casos, a liberação de uma determinada espécie em função do tempo é linear, indicando que a etapa controladora é a dissolução do mineral como ocorre na dissolução de sílica vítrea em solução aquosa [51], e segue a relação mostrada na equação (2):

$$C_t = C_{t=0} + Skt \quad (2)$$

onde C_t é a concentração da espécie em solução ao longo do tempo t , $C_{t=0}$ é a concentração da espécie extraída muito rapidamente, S é a razão entre a área da superfície do mineral dividida pelo volume da solução e k é a constante de velocidade de dissolução.

I.5 Determinação do tempo necessário para a completa destruição da partícula para reações fluido-partícula não-catalisadas

Yagi e Kunii [52] desenvolveram um modelo matemático para reações heterogêneas não-catalisadas envolvendo fluido-partícula que é conhecido como modelo do núcleo não reagido. Este modelo, que indica qual a etapa controladora da velocidade de reação entre fluido e partícula considerando a geometria do sólido, estima o tempo necessário para a completa destruição da partícula em um determinado meio e considera que a reação ocorre primeiro na superfície externa do sólido e move-se em direção ao centro do mesmo e o núcleo diminui de tamanho à medida que a reação ocorre.

As equações de (3) a (8) mostram o tempo (τ) necessário para destruição completa de uma partícula com geometria cilíndrica e estão relacionadas com a etapa controladora do processo de dissolução. As deduções destas equações para partículas cilíndricas foram feitas, seguindo as indicações de Yagi e Kunii [52], e estão no anexo VIII.1.

- Controle difusional através da camada fluida estagnada

Neste caso, a etapa mais lenta do processo é a difusão do fluido reagente através da camada fluida que circunda a partícula, sendo que o tempo para destruição completa da partícula pode ser calculado pela equação (3) ou (4):

$$\tau = \frac{\rho R}{2bk_f C_f} \quad (3)$$

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (4)$$

onde ρ é a densidade molar do sólido reagente (mol m^{-3}), R é o raio inicial da partícula (seção transversal do cilindro) (m), b é o coeficiente estequiométrico do sólido, k_f é o coeficiente de

transferência de massa entre o fluido e a partícula (m s^{-1}), C_f é a concentração do fluido reagente (mol m^{-3}), X é a fração de dissolução do sólido e t é o tempo (s).

- Controle difusional através da camada de cinzas

A etapa mais lenta do processo é a difusão do fluido reagente através da camada de cinza, que surge quando o material totalmente convertido permanece em torno do núcleo não-reagido. Neste caso, o tempo para destruição completa da partícula pode ser determinado pela equação (5) ou (6):

$$\tau = \frac{\rho R^2}{4bDC_f} \quad (5)$$

$$\frac{t}{\tau} = X + (1 - X) \ln(1 - X) \quad (6)$$

onde ρ é a densidade molar do sólido reagente (mol m^{-3}), R é o raio inicial da partícula (seção transversal do cilindro) (m), b é o coeficiente estequiométrico do sólido, D é o coeficiente de difusão na camada de cinza ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), C_f é a concentração do fluido reagente (mol m^{-3}), X é a fração de dissolução do sólido e t é o tempo (s).

- Controle pela reação química

A etapa controladora do processo é a reação química fluido-partícula, sendo que o tempo para destruição completa da partícula pode ser calculado pela equação (7) ou (8):

$$\tau = \frac{\rho R}{bk} \quad (7)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/2} \quad (8)$$

onde ρ é a densidade molar do sólido reagente (mol m^{-3}), R é o raio inicial da partícula (seção transversal do cilindro) (m), b é o coeficiente estequiométrico do sólido, k é a constante de velocidade de dissolução ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), X é a fração de dissolução do sólido e t é o tempo (s).

A presença de moléculas e íons em solução deve ser levada em consideração, porque sua presença pode acelerar ou retardar a dissolução do sólido e ainda pode modificar as características da camada difusional. A adsorção de moléculas na interface líquido-sólido diminui a tensão interfacial e produz uma barreira difusional molecular adicional, podendo resultar em uma solubilidade menor e mais lenta dos componentes do mineral [49].

No sistema biológico pulmonar estão presentes algumas variedades de proteínas, enzimas, polissacarídeos, lipídeos e outras moléculas. Tais moléculas podem ser adsorvidas em superfícies de partículas inaladas, entretanto, a maior dificuldade é saber como esta adsorção ocorre. Jaurand e colaboradores [53] estudaram a adsorção de DPPC em crisotila e verificaram que a sua adsorção forma uma cobertura em bicamada. Os autores [54] também verificaram a influência da albumina, uma das proteínas do fluido que reveste os alvéolos, na adsorção de DPPC/crisotila. Eles constataram que a adsorção de albumina em crisotila, previamente tratada com DPPC, estava associada com a dessorção de uma parte do DPPC. Não se esperava uma competição entre tais componentes e este fato indica que cada vez mais é importante buscar informações sobre a interação das fibras inaladas com o ambiente pulmonar. Em nenhum desses trabalhos foi mencionado o controle do pH do meio e nem foi avaliada a dissolução de crisotila.

A solubilidade e a dissolução dos componentes do mineral podem aumentar quando moléculas presentes no meio são capazes de formar complexos com estes componentes da superfície, desde que estes complexos sejam solúveis [49]. Por outro lado, se o complexo

formado na superfície for insolúvel o processo de dissolução é impedido. Por isso, num estudo de dissolução também é necessário verificar quais os fatores que contribuem para adsorção das moléculas da solução na interface líquido-mineral. Existem vários fatores que contribuem para o processo de adsorção, um deles é o tipo de interação (atração eletrostática, ligação de hidrogênio, interações não-polares etc.) entre o adsorbato e o adsorvente. A extensão da adsorção está relacionada com as propriedades do sólido, natureza do solvente, temperatura, composição da solução e da estrutura do surfatante [55-62]. Dessa forma é possível determinar se uma provável adsorção das moléculas presentes em solução será ou não prejudicial ao processo de dissolução.

II OBJETIVOS

A utilização de crisotila e de outros amiantos na indústria tem diminuído devido aos riscos de doenças no pulmão, como câncer e asbestose, associadas à inalação dos mesmos [5,37]. Sabe-se que a citotoxicidade de algumas partículas é diminuída quando as mesmas interagem com dipalmitoil fosfatidilcolina, que é o principal componente do fluido que reveste a região brônquio-alveolar, e que o processo de eliminação por fagocitose só se inicia depois desta interação. Sabe-se também que a crisotila brasileira é rapidamente dissolvida/desintegrada do pulmão passando de fibras longas para fibras mais curtas. Entretanto, o que ainda não se sabe é como esta dissolução ocorre. Não há estudos quantitativos que mencionem se há influência do DPPC, ou de outro surfatante, na dissolução da crisotila e o que acontece com a camada de tridimita após a lixiviação da camada de brucita.

Desta forma, os objetivos deste trabalho são:

- ✓ Avaliar o comportamento químico da crisotila na presença do surfatante biológico (dipalmitoilfosfatidilcolina, DPPC) com o intuito de contribuir para o entendimento do mecanismo de dissolução da crisotila sob condições comparáveis ao ambiente pulmonar. Para tanto, a cinética de dissolução da crisotila foi realizada sob tais condições em pH 7,4 com 0,11 mol L⁻¹ de KCl para obter as concentrações dos íons magnésio e silício liberados pela crisotila.

- ✓ Fazer um estudo comparativo da interação do DPPC/crisotila com a interação de um surfatante aniônico (SDS)/crisotila para entender como o DPPC se comporta sob essas condições diante da crisotila e, ainda, verificar o quanto estes surfatantes influenciam na dissolução da mesma.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Materiais

Os surfatantes utilizados nos experimentos foram: dodecilsulfato de sódio (SDS) com 99% de pureza (Sigma) e 1,2-diexadecanoil-sn-glicero-3-fosfocolina (DPPC) com 99% de pureza (Sigma). A crisotila utilizada foi do tipo 5R (padrão de classificação canadense baseado em ensaio granulométrico) obtida da SAMA Mineração de Amianto Ltda; azul de metileno (Synth); fosfato de sódio (Synth); tris(hidroximetil)aminometano; tiocianato de amônio; cloreto férrico hexaidratado e demais reagentes de grau analítico. As vidrarias utilizadas foram de uso exclusivo, sendo lavadas com solução sulfonítrica, antes e após a sua utilização.

O diagrama 1 mostra a rota experimental simplificada utilizada neste trabalho, após a preparação da superfície de crisotila.

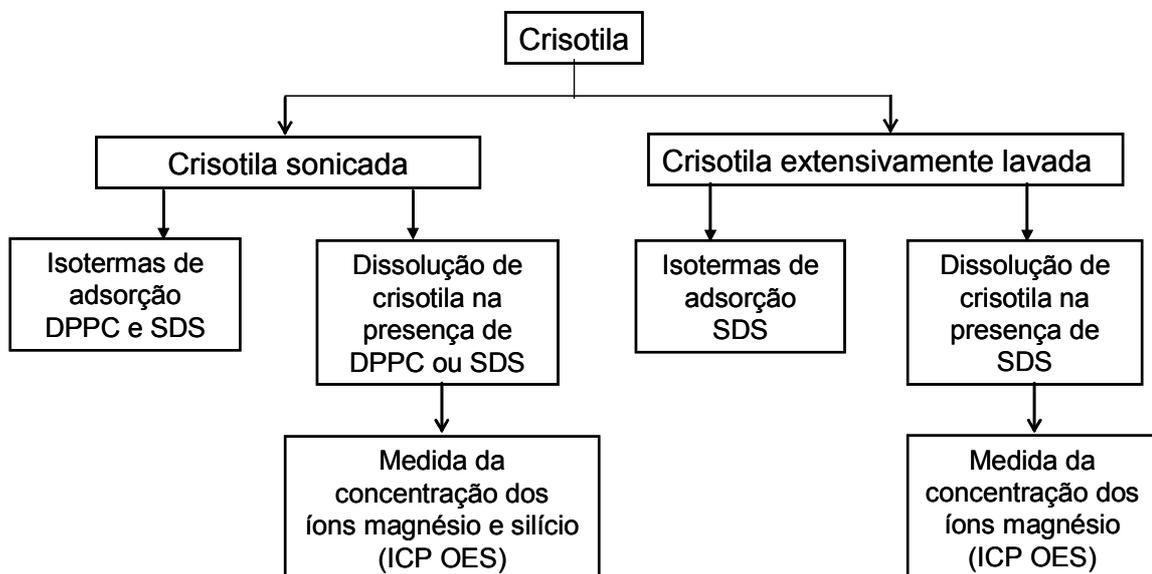


Diagrama 1: Rota experimental simplificada utilizada neste trabalho.

III.2 Métodos

III.2.1 Preparação das soluções de surfatantes

As vesículas unilamelares pequenas, ou SUV (small unilamellar vesicle) foram preparadas baseadas no protocolo de New [63]. 0,191g de DPPC foi dissolvido em uma mistura clorofórmio:metanol (2:1 v/v) em um balão de fundo redondo de 250 mL. O solvente foi evaporado em rotaevaporador a uma temperatura de aproximadamente 52 °C (10 °C acima da temperatura de transição de fase do DPPC) formando um filme seco lipídico depositado no fundo do balão. Após o filme lipídico permanecer 1 hora sob vácuo, foram adicionados 40 mL de água deionizada ou tampão salino Tris-HCl (pH 7,4 e 0,11 mol L⁻¹ de KCl) previamente aquecidos a 52 °C, seguido de agitação por 1h. Depois desta etapa, a dispersão permaneceu 1 hora em repouso e assim foram obtidas vesículas multilamelares MLV (multilamellar vesicle). As estruturas das vesículas multilamelar e unilamelar estão representadas no anexo VIII.2. Para obter vesículas unilamelares pequenas, a dispersão de MLV foi submetida a um processo de extrusão a 52 °C, onde a suspensão foi forçada sob fluxo de argônio a passar através de uma membrana de policarbonato com poros de diâmetro de 100 nm. A dispersão de vesículas MLV foi passada 10 vezes no sistema de extrusão. Este procedimento foi realizado no laboratório do professor Francisco Pessine (IQ-UNICAMP) por Milene Heloisa Martins. As medidas de diâmetro das vesículas unilamelares foram feitas por espalhamento dinâmico de luz, ficaram em torno de 153 ± 1 nm para as que foram preparadas com água deionizada e em torno de 167 ± 1 nm para as preparadas com tampão salino.

As soluções de SDS foram preparadas em água destilada com concentrações acima e abaixo de sua concentração micelar crítica (CMC), que é de 8,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ (2,31 g L⁻¹) [64].

III.2.2 Determinação da concentração de surfatantes

A concentração de DPPC foi determinada colorimetricamente pelo método descrito por Stewart [65] que utiliza ferrotiocianato de amônio, obtido pela mistura de tiocianato de amônio e cloreto férrico hexaidratado. 2,0 mL de ferrotiocianato de amônio foram adicionados em 0,6 mL das dispersões de DPPC, adequadamente diluídas, e, em seguida, 2,0 mL de clorofórmio foram adicionados para extração do complexo formado entre o ferrotiocianato de amônio e o DPPC na fase aquosa. A mistura foi agitada em vórtex. Após 10 minutos, alíquotas da fase orgânica foram retiradas de cada tubo de ensaio e as medidas de absorbância foram feitas em espectrofotômetro UV-vis em 480 nm. A curva de calibração foi obtida, como mostrado na Figura 4, no intervalo de 6,8 a 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de DPPC em clorofórmio. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,9983. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

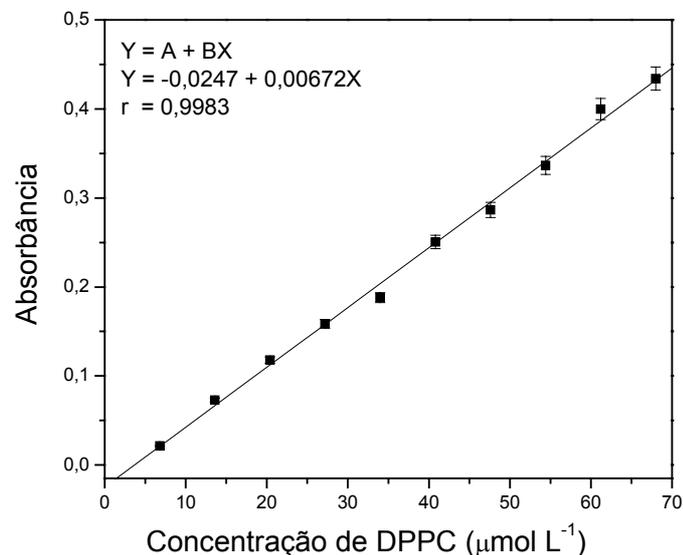


Figura 4: Curva de calibração para o DPPC. Medidas em absorbância, $\lambda = 480 \text{ nm}$, do complexo formado entre o ferrotiocianato de amônio e o DPPC.

A concentração de SDS foi determinada colorimetricamente pelo método descrito por Hayashi [66] que utiliza azul de metileno. 0,5 mL da solução deste corante foi adicionado a 1 mL da solução de SDS, adequadamente diluída, e o complexo formado foi extraído com 3 mL de clorofórmio. A mistura também foi agitada em vórtex. A absorbância das alíquotas da fase orgânica foi medida, com espectrofotômetro UV-vis em 656 nm. A curva de calibração obtida, como mostrada na Figura 5, no intervalo de 2 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de solução de SDS e apresenta o coeficiente de correlação de 0,9992. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

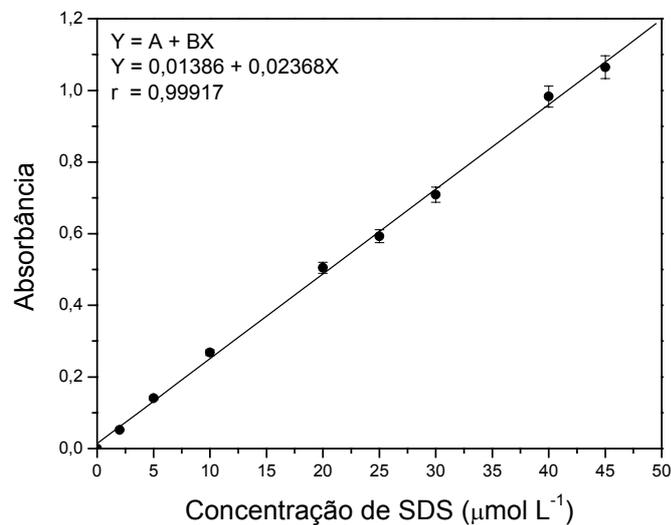


Figura 5: Curva de calibração de SDS. Medidas em absorbância, $\lambda = 656 \text{ nm}$, do complexo formado entre o azul de metileno e o SDS.

III.2.3 Tratamento da superfície de crisotila

A crisotila 5R proveniente da mina Cana Brava (Minaçu-GO), cedida pela SAMA, apresentava pó de rocha em sua superfície (padrão de classificação canadense). Para utilizar a crisotila nos experimentos foi necessária a remoção destas impurezas, através do processo de

jateamento com água. Neste trabalho foram utilizados dois procedimentos de tratamento da superfície:

a) crisotila tratada com fluxo de ar – amostras de aproximadamente 15g de crisotila foram colocadas sobre uma peneira Tyler 250 mesh e jateadas com água de torneira por 30 minutos. O material resultante foi tratado em reatores contendo água destilada sob fluxo de ar por 20 minutos, como descrito por Filloy [67]. Este tratamento desfibrila as fibras. As fibras acumuladas no topo do reator foram separadas em peneira Tyler 250 mesh, colocadas em vidro de relógio e aquecidas em estufa a 100°C por 24 h. A crisotila submetida a este tratamento foi denominada crisotila extensivamente lavada (EL), com área superficial específica de 17 m² g⁻¹, medida por adsorção de N₂ (método de B.E.T.). A fibrila de crisotila tem um diâmetro de 50 nm [7].

b) crisotila tratada com ultra-som – amostras de aproximadamente 15g de crisotila foram colocadas sobre uma peneira Tyler 250 mesh e jateadas com água de torneira por 5 minutos. Em seguida, a crisotila jateada foi colocada em béquer contendo água destilada sob ação de ultra-som de 25 kHz por 15 minutos para a desfibrilização. As fibras de crisotila foram separadas em peneira Tyler 250 mesh e secas a 100°C por 24 h. A crisotila submetida a este tratamento foi denominada crisotila sonicada (SON), com área superficial específica de 18 m² g⁻¹, medida por adsorção de N₂ (método de B.E.T.). A fibrila de crisotila tem um diâmetro de 50 nm [7]. A crisotila denominada extensivamente lavada (EL) foi utilizada nos experimentos apenas com o SDS e a crisotila denominada sonicada (SON) foi utilizada com DPPC e SDS.

III.2.4 Efeito da variação da massa de crisotila

Experimentos contendo o surfatante DPPC foram realizados a temperatura constante (37 °C), utilizando-se várias massas de crisotila sonicada (2,5; 5,0; 10 e 20 mg) que foram adicionadas em 5,0 mL de dispersão de DPPC com uma concentração de 0,060 g L⁻¹ (8,1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) (preparação de DPPC feita apenas com água deionizada). Este sistema permaneceu em incubadora por 1 hora. Após este tempo, a crisotila foi separada em peneira Tyler de 250 mesh. A concentração de DPPC no filtrado foi determinada como descrito no item III.2.2. Procedimento semelhante foi feito para o SDS, sendo que as massas de crisotila sonicada (0,15; 0,24; 0,30; 0,45 e 0,60 g) foram adicionadas em 30 mL de solução de SDS de concentração 0,26 g L⁻¹ (9,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹). Este sistema permaneceu em incubadora termostaticada por 4 h a 25 °C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A partir destes dados, uma curva foi construída que mostra a massa de surfatante adsorvido por unidade de massa de crisotila em função da massa de crisotila. A quantidade de surfatante adsorvida por unidade de massa de crisotila foi calculada pela diferença entre as concentrações inicial e de equilíbrio, dividida pela massa de crisotila presente e multiplicada pelo volume de solução.

III.2.5 Cinética de adsorção

Crisotila sonicada (10 mg) foi adicionada em 5,0 mL da dispersão de DPPC com concentração de 0,060 g L⁻¹. O sistema foi deixado em uma incubadora termostaticada a 37 °C, variando-se o tempo de contato de 0,033 a 4 h. Para o SDS, a faixa de variação do tempo foi de 0,25 a 4 h, com uma massa de crisotila sonicada de 0,600 g em contato com 30 mL da solução de SDS de concentração de 0,26 g L⁻¹. Este sistema permaneceu em incubadora a 25

°C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Com os dados obtidos, a curva da cinética de adsorção foi construída e mostra a massa de surfatante adsorvido por unidade de massa de crisotila em função do tempo de contato.

III.2.6 Isotermas de adsorção de surfatantes em crisotila

Crisotila sonicada (10 mg) foi adicionada em 5,0 mL da dispersão de DPPC numa faixa de concentração de 0,028 a 0,30 g L⁻¹. Isotermas a 25, 37 e 55 °C, com e sem controle do pH e força iônica, foram obtidas. Para o controle do pH e força iônica, foi utilizado o tampão Tris-HCl de pH = 7,4 com 0,11 mol L⁻¹ de KCl. Este sistema permaneceu em incubadora por 2 h. Após este tempo, a crisotila foi removida do meio e a concentração de DPPC no filtrado foi medida colorimetricamente de acordo com o procedimento descrito no item III.2.2. As crisotilas, sonicada e extensivamente lavada, foram utilizadas nos experimentos com SDS. As isotermas a 25 e 40 °C foram obtidas com e sem controle da força iônica (0 e 1x10⁻³ mol L⁻¹ de KCl) com 0,600 g da crisotila em 30 mL da solução de SDS de concentração que variou de 0,26 a 8,7 g L⁻¹. Este sistema permaneceu em incubadora por 2 h. A concentração de SDS no filtrado foi medida de acordo com o procedimento descrito no item III.2.2. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Com os dados obtidos construiu-se uma curva que mostra massa de surfatante adsorvido por unidade de massa de crisotila em função da concentração de equilíbrio do surfatante.

III.2.7 Densidade óptica e pH do sistema SDS/crisotila

De acordo com os experimentos realizados de adsorção de SDS/crisotila foi observado que, quando se aumentava a concentração de SDS, a solução ficava cada vez mais turva. Dois

experimentos foram feitos: um para medir a densidade óptica da solução do sobrenadante e o outro para medir o pH desta solução. Os experimentos foram desenvolvidos a 25 e 40 °C, com 0,600 g de crisotila sonicada em 30 mL da solução de SDS de concentração numa faixa de 0,26 a 4,0 g L⁻¹. O sistema foi colocado em uma incubadora, sem agitação, por 2 horas. Após este período, a crisotila foi removida por filtração em peneira Tyler de 250 mesh e a densidade óptica e o pH do filtrado foram medidos. A densidade óptica foi medida utilizando-se espectrofotômetro UV-vis, as leituras foram feitas contra o filtrado de água/crisotila a $\lambda = 656$ nm. O mesmo procedimento foi feito para a crisotila extensivamente lavada. O pH de todos os filtrados foi monitorado. Todos os experimentos foram desenvolvidos em triplicata. Esses experimentos não foram desenvolvidos para o sistema DPPC/crisotila.

III.2.8 Análise no Infravermelho

O espectro no infravermelho de SDS foi obtido utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR (Bomem, B-100) pelo método de pastilha de KBr. Os espectros de crisotila e surfatante/crisotila foram obtidos utilizando-se espectrofotômetro FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum One) acoplado ao acessório de refletância total atenuada (ATR). As amostras de SDS/crisotila escolhidas para análise foram das isotermas a 25 °C correspondentes às concentrações de equilíbrio de SDS de 3,9 g L⁻¹ para crisotila sonicada e 3,0 g L⁻¹ para crisotila extensivamente lavada. As análises foram feitas por Flávio Rodrigues na Universidade de Mogi das Cruzes. Antes da análise as amostras foram secas em estufa a vácuo por 24 h a 25 °C.

III.2.9 Dissolução de crisotila na presença de surfatante

Este experimento foi realizado com o objetivo de determinar a influência do surfatante na dissolução da crisotila. Para tanto, foi feita a cinética de dissolução da crisotila na presença do surfatante, para medir as concentrações dos íons magnésio e silício liberados pela crisotila. A concentração destes íons presente no meio foi medida pelo espectrômetro de emissão óptica por plasma com acoplamento induzido (ICP OES) (Perkin Elmer, Optima 3000DV). As amostras foram preparadas como segue:

- 10 mg de crisotila sonicada foram adicionados em 5,0 mL da dispersão de DPPC (preparação feita com tampão Tris-HCl 7,4 e 0,11 mol L⁻¹ de KCl) com uma concentração inicial de 0,33 g L⁻¹, este sistema foi colocado em incubadora com agitação de 85 rpm, a 37 °C, e o tempo de contato variou de 0,5 a 168 h. O meio tampão salino/crisotila foi denominado controle.

- para o sistema SDS/crisotila: 0,600 g de crisotila sonicada em 30 mL da solução de SDS com concentração de 1,4 g L⁻¹ (5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹) ou 4,0 g L⁻¹ (1,4 x 10⁻² mol L⁻¹) a 25°C por 2 h. O mesmo procedimento foi repetido para avaliar a crisotila extensivamente lavada. O sistema água/crisotila foi denominado controle.

Após cada experimento, a crisotila foi removida por meio de filtração em peneira Tyler de 250 mesh e o filtrado foi submetido à filtração a pressão reduzida em um funil de vidro sinterizado para evitar que fibrilas permanecessem no meio. As amostras obtidas foram diluídas à metade e em cada uma foi adicionado 0,4 mL de HCl concentrado.

Para a determinação da concentração de íons magnésio liberados pela crisotila no meio, foi preparada uma curva de calibração (intensidade em função da concentração de íons magnésio) a partir das soluções de concentração conhecida de cloreto de magnésio numa faixa de 5,0 a 1000 µmol L⁻¹, como mostrado na Figura 6. Para a determinação da concentração de

silício liberado pela crisotila no meio, foi feita uma curva de calibração (intensidade em função da concentração de silício) a partir das soluções de concentração conhecida de silicato de sódio numa faixa de 70 a 1100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Figura 7.

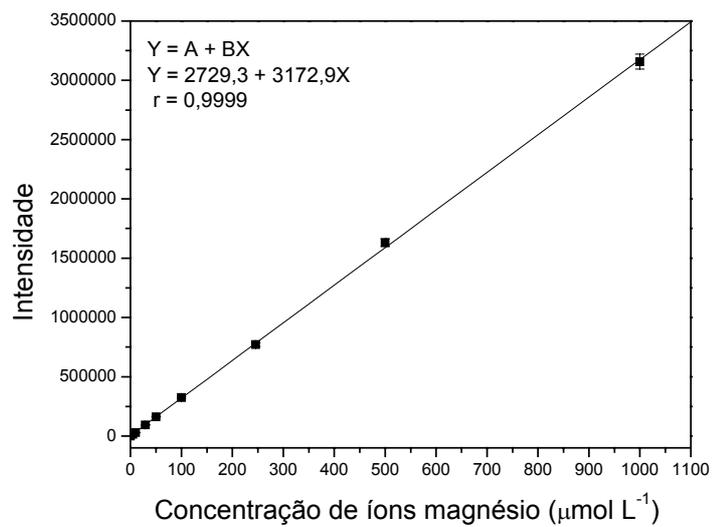


Figura 6: Curva de calibração para determinação da concentração de íons magnésio, a partir de soluções de concentração conhecida de cloreto de magnésio.

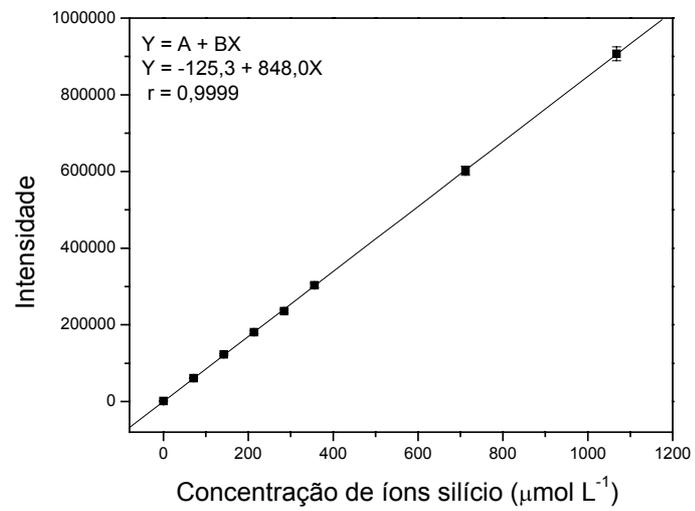


Figura 7: Curva de calibração para determinação da concentração de silício, a partir das soluções de concentração conhecida de silicato de sódio.

IV RESULTADOS

Antes dos experimentos para investigar a influência dos surfatantes na dissolução de crisotila, foram avaliados os seguintes parâmetros na adsorção dos surfatantes em crisotila: variação da massa de crisotila, tempo de contato, pH, força iônica e tratamento na superfície da crisotila. A partir dos resultados obtidos foi possível definir as variáveis que podem influenciar na adsorção dos surfatantes.

IV.1 Efeito da variação da massa de crisotila

A Figura 8a apresenta a razão de DPPC adsorvido por unidade de massa de crisotila em função da massa de crisotila. Observa-se que esta razão é aproximadamente constante, ou seja, é independente da massa de crisotila utilizada a um volume constante de solução. A Figura 8b mostra a concentração de equilíbrio do DPPC em função da massa de crisotila. A concentração inicial de DPPC está representada para a massa de crisotila igual a zero. Nota-se que o gráfico é linear, indicando que as interações de sorção prevalecem no sistema, caracterizando que o equilíbrio foi atingido. A massa de crisotila escolhida para os experimentos posteriores foi de 10 mg.

De acordo com Nagy [68], a influência da variação da massa do sólido na quantidade adsorvida de um determinado componente da solução deve ser a primeira etapa de um experimento de adsorção. Dois pontos devem ser verificados: 1) a razão do adsorbato por unidade de massa do adsorvente deve ser independente da massa do adsorvente utilizada no meio e 2) a concentração de equilíbrio deste adsorbato em função da massa do adsorvente deve ser linear. O autor propôs que se um componente da solução sorver positivamente no sólido, o gráfico da concentração de equilíbrio do componente em função da massa do sólido deve ser linear com inclinação negativa, porque a concentração no equilíbrio será sempre

menor que a concentração inicial deste componente. Se a linearidade for estabelecida, então, a massa de trabalho pode ser escolhida e as isothermas de adsorção podem ser construídas.

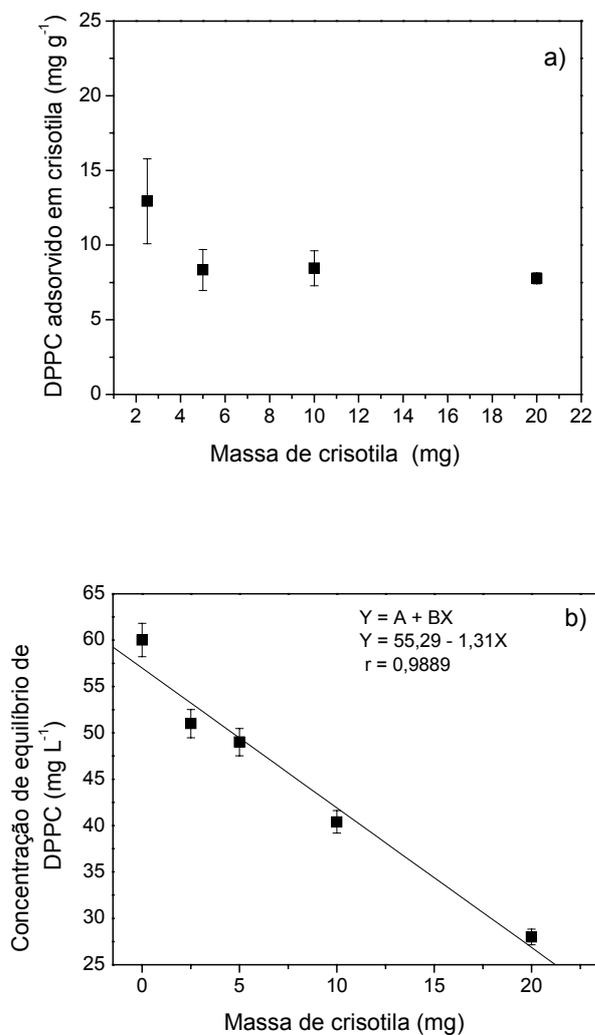


Figura 8: a) Razão de DPPC adsorvido por unidade de massa de crisotila sonicada em função da massa de crisotila a 37 ± 1 °C, $0,060 \text{ g L}^{-1}$ de DPPC, 2 h; b) concentração de equilíbrio de DPPC em função da massa de crisotila sonicada. Triplicata de experimentos.

O mesmo procedimento foi realizado para o SDS com crisotila sonicada. A Figura 9a apresenta a razão de SDS adsorvido por unidade de massa de crisotila em função da massa de crisotila. Observa-se que esta razão é independente da massa de crisotila utilizada. A Figura 9b mostra a concentração de equilíbrio do SDS em função da massa de crisotila.

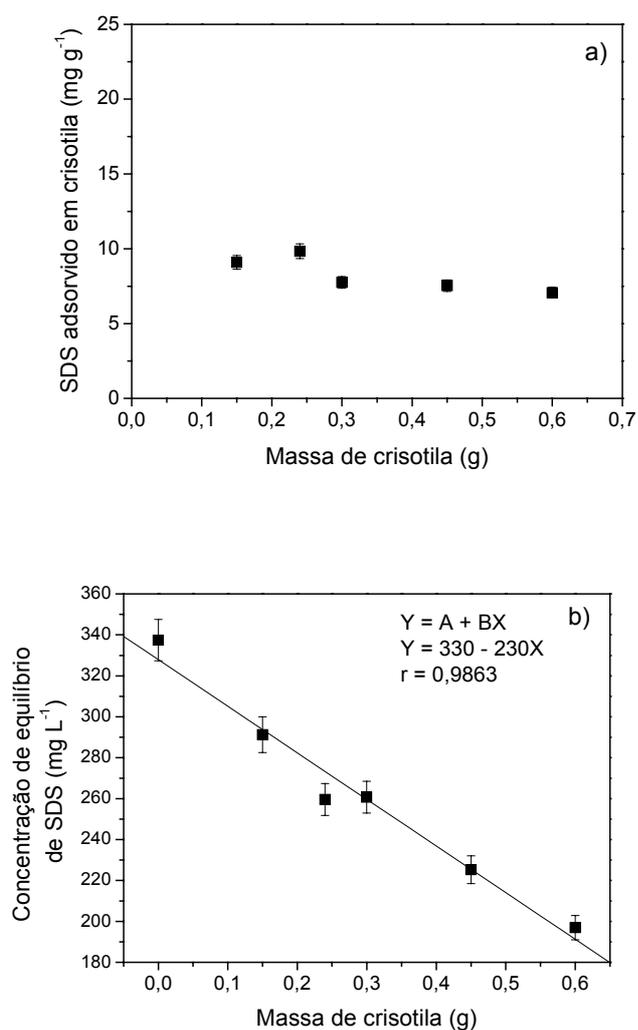


Figura 9: a) Razão de SDS adsorvido por unidade de massa de crisotila sonicada em função da massa de crisotila a 25 ± 1 °C, $0,26$ g L⁻¹ de SDS, 4 h; b) concentração de equilíbrio de SDS em função da massa de crisotila sonicada. Triplicata de experimentos.

Nota-se que o gráfico também é linear, indicando que as interações de sorção prevalecem no sistema caracterizando que o equilíbrio foi atingido. A massa de crisotila escolhida para os experimentos posteriores foi de 0,600 g.

IV.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada com o objetivo de determinar o tempo necessário para saturação da superfície de crisotila pelo surfatante, ou seja, o tempo em que o equilíbrio de adsorção foi atingido. As isotermas de adsorção só poderão ser obtidas após a determinação deste tempo de equilíbrio. As Figuras 10 e 11 mostram a cinética de adsorção de DPPC/crisotila sonicada e SDS/crisotila sonicada, respectivamente.

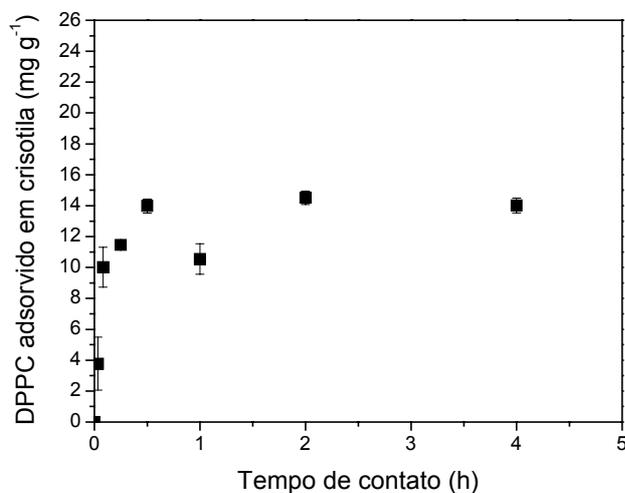


Figura 10: Cinética de adsorção de DPPC em crisotila sonicada. 0,060 g L⁻¹ de DPPC, 10 mg de crisotila a 37 ± 1 °C. Triplicata de experimentos.

Nota-se que a massa de DPPC adsorvida por unidade de massa de crisotila sonicada inicialmente aumenta com o aumento do tempo de contato e atinge o patamar constante após 0,5 h. O tempo de adsorção relativamente curto pode ser atribuído a forças atrativas fortes,

como eletrostática, entre o surfatante e a crisotila [69]. Para a Figura 11, observa-se que o equilíbrio foi alcançado após 1 hora de contato. O tempo de contato definido para obtenção das isotermas foi de 2 horas para ambos surfatantes.

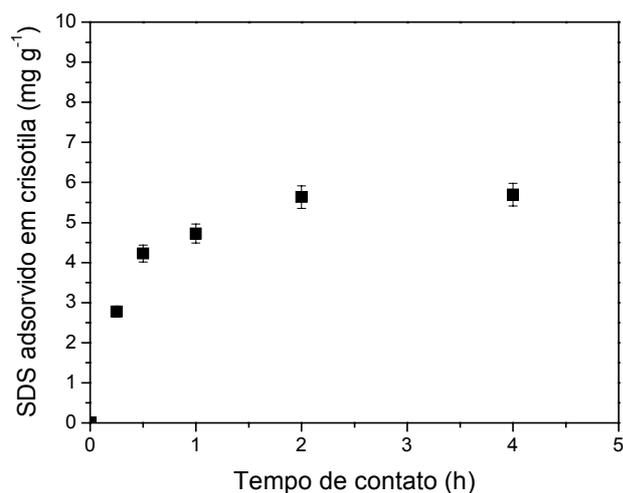


Figura 11: Cinética de adsorção de SDS em crisotila sonicada. $0,26 \text{ g L}^{-1}$ de SDS, $0,600 \text{ g}$ de crisotila a $25 \pm ^\circ\text{C}$. Triplicata de experimentos.

IV.3 Isotermas de adsorção de surfatantes em crisotila

IV.3.1 Isotermas de adsorção de DPPC em crisotila

As isotermas de adsorção de DPPC em crisotila em água ou em tampão salino a 25, 37 e 55 °C foram obtidas como apresentadas nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Segundo Somasundaran e Huang [56] a adsorção é um processo de partição seletiva do adsorbato na região interfacial, isto é, devido ao efeito das interações entre as espécies do adsorbato e as espécies químicas da região interfacial. A obtenção de isotermas é importante, pois suas formas podem estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorbato e o adsorvente [56].

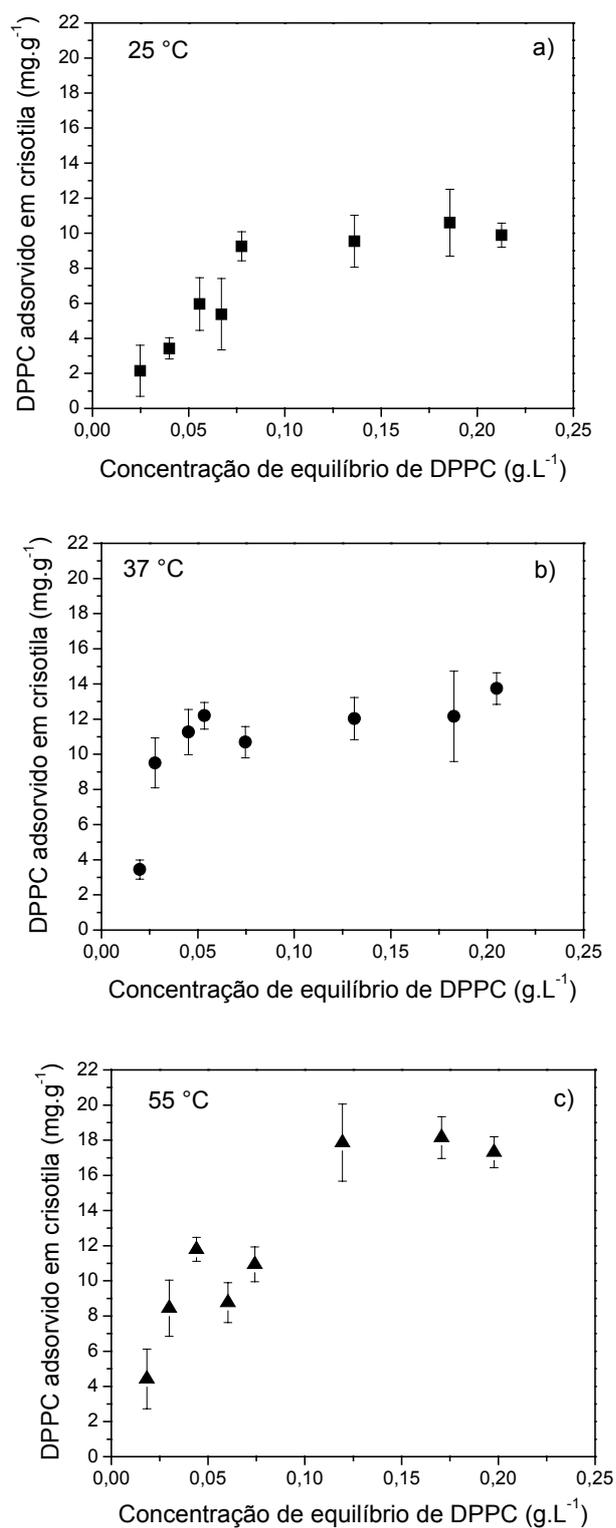


Figura 12: Isotermas de adsorção de DPPC em crisotila sonicada em água a) 25 ± 1 °C, b) 37 ± 1 °C e c) 55 ± 1 °C; 10 mg de crisotila, 2 h. Triplicata de experimentos.

Observa-se, na Figura 12, que a massa máxima de DPPC adsorvida por unidade de massa de crisotila é alterada com o aumento da temperatura e o patamar (quantidade máxima de DPPC adsorvido) foi atingido aproximadamente a partir da concentração de equilíbrio de $0,10 \text{ g L}^{-1}$. As isotermas podem ser classificadas de acordo com o sistema de classificação de isotermas de Giles e colaboradores [70] a partir da solução. Este sistema divide as isotermas em quatro classes principais de acordo com a sua inclinação inicial e em subgrupos baseado no tipo de patamar. Seguindo este sistema, as isotermas obtidas classificam-se como a do tipo L (inclinação inicial côncava com relação ao eixo x) e no subgrupo 2. Na prática, as isotermas L sugerem que à medida que os sítios de adsorção são preenchidos torna-se mais difícil para outras moléculas encontrarem sítios disponíveis. Isto significa que a superfície é energeticamente heterogênea, contendo sítios com afinidade variável pela molécula. Sugerem também que há repulsão lateral entre as moléculas já adsorvidas [71]. E ainda, sugerem que a molécula tem uma atração intermolecular forte pelo sólido, que não há uma forte competição com o solvente, que inicialmente não está orientada verticalmente em relação ao suporte e que poderia estar associada antes da adsorção [70]. Essas considerações se adequam ao modelo de adsorção de DPPC em alguns sólidos [72,73], propondo que vesículas inicialmente adsorvem-se intactas na superfície e, posteriormente, rompem-se formando uma bicamada na superfície do sólido. Segundo o estudo feito por Jaurand e colaboradores [53], o DPPC adsorve-se na superfície de crisotila formando uma cobertura em bicamada.

Nota-se, na Figura 13, que com controle do pH e força iônica, as quantidades máximas de DPPC adsorvidas por unidade de massa de crisotila são maiores que aquelas obtidas sem controle de pH e força iônica (Figura 12) e que também são alteradas com o aumento da temperatura. Observa-se, ainda, que as formas das isotermas são semelhantes às da Figura 12 e

que essas isotermas possuem uma menor dispersão nos dados quando comparadas com as da Figura 12.

A variação da temperatura causa mudanças na conformação das cadeias de ácidos graxos da bicamada de DPPC. De acordo com a literatura [74], dependendo da temperatura, as bicamadas de DPPC podem existir em fases diferentes. Ao atingir a temperatura de transição, as bicamadas passam de uma fase altamente ordenada chamada de estado sólido ou gel para uma fase onde a liberdade do movimento das moléculas é maior. Esta fase é chamada de estado líquido-cristalino. A temperatura de transição de fase de DPPC é de 42 °C [26]. Pode-se admitir que a 55 °C, as moléculas da bicamada de DPPC se encontram no estado líquido-cristalino. Nas Figuras 12 e 13, observa-se que a massa de DPPC adsorvida em crisotila a 55 °C é maior que aquela obtida a 25 °C, onde as moléculas da bicamada se encontram no estado gel. Claramente, observa-se que a fluidez das moléculas da bicamada tem um efeito marcante sobre adsorção de DPPC em crisotila. Esta observação está de acordo com os experimentos feito por Rapuano e Carmona-Ribeiro [75] no estudo de adsorção de DPPC em sílica. Os autores observaram que a adsorção de DPPC na forma unilamelar em sílica depende do estado físico das moléculas de DPPC, constatando que a adsorção de DPPC em sílica foi maior a 65 °C que a 25 °C. Os autores também sugeriram que além da temperatura, a presença do tampão pode influenciar na adsorção de DPPC em sílica. O tampão Tris presente pode interagir com a superfície, aumentando a densidade de grupos hidroxilas (-OH) na superfície, favorecendo a adsorção do DPPC por ligação hidrogênio.

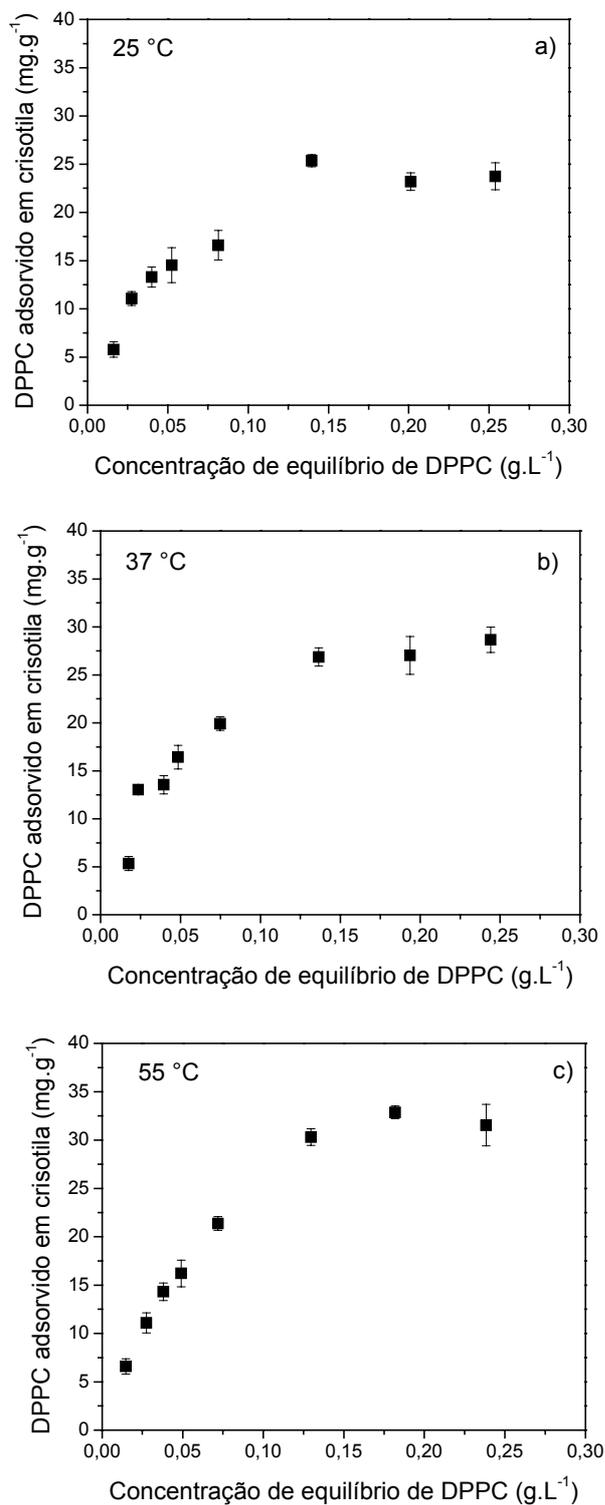


Figura 13: Isotermas de adsorção de DPPC em crisotila sonicada, com Tris-HCl pH 7,4 com 0,11 mol L⁻¹ de KCl. a) 25 ± 1 °C, b) 37 ± 1 °C e c) 55 ± 1 °C; 10 mg de crisotila, por 2 h. Triplicata de experimentos.

O controle da força iônica no meio também pode afetar a adsorção de DPPC em crisotila. De acordo com o sistema de classificação de isoterma, as curvas do tipo L sugerem que há repulsão lateral entre as moléculas já adsorvidas, isto pode explicar o motivo pelo qual o DPPC adsorve menos no sistema água-crisotila do que no sistema tampão salino-crisotila. A presença do sal pode diminuir as interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos cabeça de DPPC adjacentes e assim pode ocorrer um aumento na densidade de empacotamento de DPPC na superfície. Murray e colaboradores [76] estudaram a interação de DPPC em caulinita e em sílica utilizando a técnica de RMN de ^{13}C e ^{31}P e foi encontrado que o grupo cabeça colina permanecia livremente em movimento quando o DPPC foi adsorvido em caulinita. Eles sugeriram que o grupo fosfato estava interagindo com a superfície e o grupo colina ficava móvel como mostrado na Figura 14.

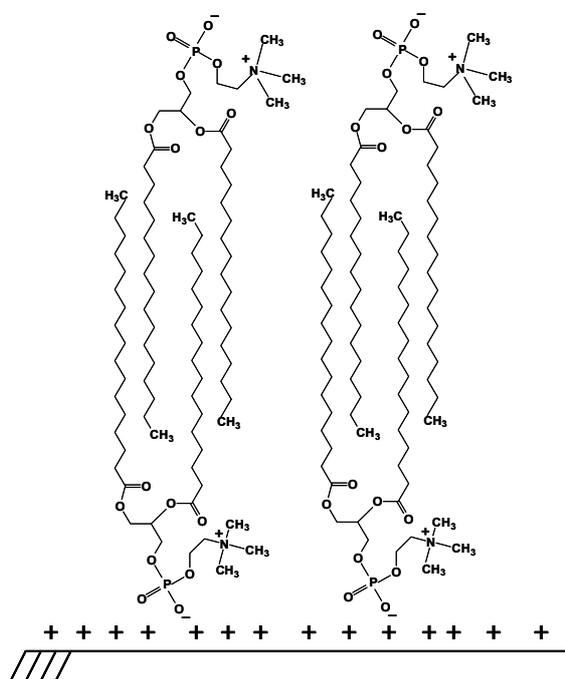


Figura 14: Ilustração da interação de DPPC com uma superfície carregada positivamente, admitindo-se a forma de bicamada [76].

Este modelo de interação pode ocorrer também para crisotila e neste caso a presença do sal facilitaria a adsorção na superfície da mesma e assim as interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos colina seriam diminuídas. Esta observação está de acordo com os experimentos feitos por Er e colaboradores [77] no estudo de adsorção de DPPC em seleneto de zinco na presença de NaCl. Os autores verificaram que a quantidade máxima de DPPC adsorvido (Γ_m) em seleneto de zinco aumenta com o aumento da força iônica em pH 7,0. Eles discutiram, com base na literatura [55,56,78], que a presença de sal reduz as interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos cabeça de DPPC adjacentes.

IV.3.2 Isotermas de adsorção de SDS em crisotila

Após a constatação de que o DPPC se comporta como um surfatante aniônico diante da crisotila, isotermas de adsorção foram obtidas para o sistema dodecilsulfato de sódio/crisotila. As isotermas de SDS em crisotila sonicada e em crisotila extensivamente lavada foram obtidas. Neste experimento, a influência da temperatura, da força iônica e do tratamento da superfície de crisotila foi avaliada no processo de adsorção do SDS na crisotila. A Figura 15 mostra as isotermas a 25 e 40 °C, com e sem controle da força iônica, para crisotila sonicada. Observa-se, na Figura 15a, que as isotermas são caracterizadas pela presença de um máximo em aproximadamente 14 mg g⁻¹. Este máximo desaparece quando o sal está presente como mostrado na Figura 15b. As isotermas na Figura 15b são caracterizadas pela ausência de um patamar de saturação e atinge valores maiores que as isotermas da Figura 15a. Segundo o sistema de classificação de Giles e colaboradores [70], estas isotermas classificam-se como a do tipo S (inclinação inicial convexa com relação ao eixo x) e no subgrupo mx para a Figura

15a. As isothermas do tipo S indicam que quanto mais moléculas adsorvem na superfície mais facilmente ocorre a adsorção de outras.

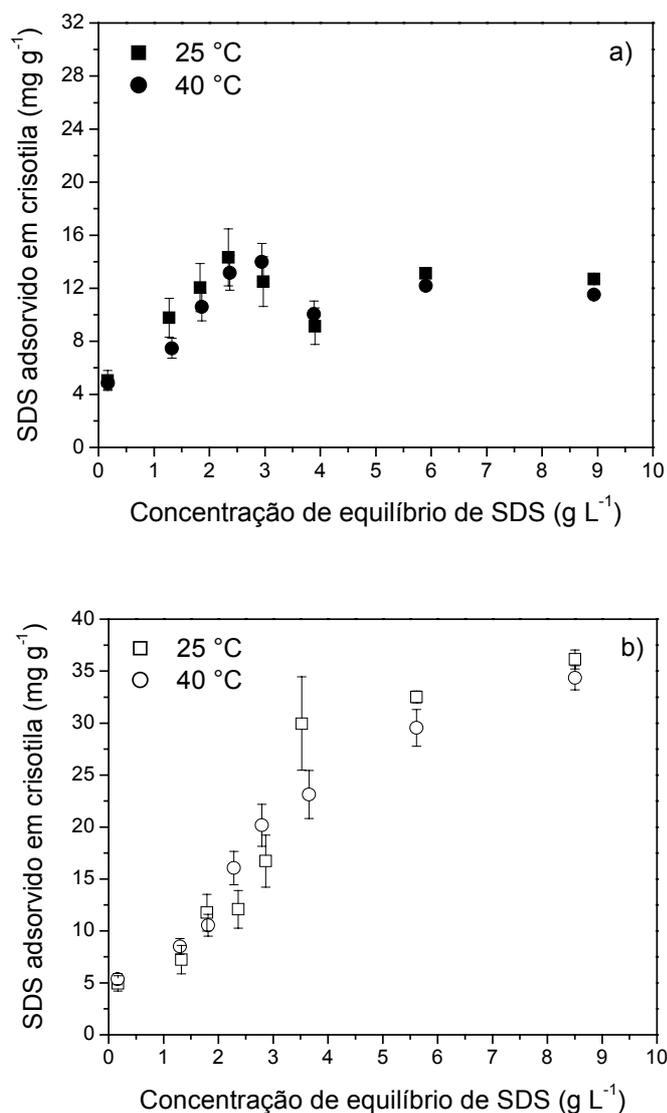


Figura 15: Isothermas de adsorção de SDS em crisotila sonicada a 25 ± 1 e 40 ± 1 °C; a) sem controle de força iônica e b) com $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de KCl. 0,600 mg de crisotila, por 2 h. Triplicata de experimentos.

A curva S normalmente ocorre quando a molécula tem uma cadeia hidrofóbica acima de cinco carbonos e esta molécula adsorve-se na superfície como unidade única, tem atração intermolecular moderada, arranja-se verticalmente na superfície e a molécula sofre forte competição com o solvente pelos sítios da superfície. O subgrupo mx é caracterizado pela presença de um máximo em torno da concentração micelar crítica do surfatante, que é devido a algum tipo de associação do soluto em solução. Frequentemente, existe um mínimo depois deste máximo e a curva tende a subir novamente.

Como foi observado, o controle da força iônica modifica a forma da curva. Pavan e colaboradores [79] fizeram o estudo da adsorção de SDS em hidrocalcita na presença de NaCl. Os autores verificaram que o aumento na força iônica do meio aumentava a adsorção de SDS e sugeriram que o aumento na força iônica leva a uma diminuição das forças repulsivas entre os grupos polares do surfatantes, ocasionando uma camada de surfatante na superfície mais densamente empacotada. Os autores sugeriram, ainda, que a adsorção no patamar aumenta devido ao aumento das interações entre as cadeias hidrofóbicas do surfatante (efeito hidrofóbico) causada pelo aumento do ambiente iônico. A influência da presença do sal neste sistema reforça a discussão feita anteriormente para o DPPC e auxilia no entendimento do seu comportamento em um meio com força iônica controlada. As isotermas de ambas as Figuras não foram afetadas significativamente pelo aumento da temperatura.

Com relação ao máximo da Figura 15a, alguns autores [80,81] atribuem-no à presença de pequenas quantidades de cátions no sistema e a formação de um complexo cátion-surfatante aniônico. Dao e colaboradores [81] descreveram um comportamento similar ao mostrado na Figura 15a, para as isotermas de adsorção do octilbenzenosulfonato de sódio em óxido de ferro. Estes autores sugeriram que o máximo da adsorção encontrado foi devido à

dissolução de pequenas quantidades de íons ferro do óxido e à formação de um sal de surfatante aniônico. É possível que este fenômeno tenha contribuído para o máximo encontrado na Figura 15a. Nestes experimentos realizados de adsorção de SDS em crisotila sonicada, sem controle de força iônica, foi observado que a solução sobrenadante tornava-se cada vez mais turva à medida que se aumentava a concentração de SDS. Para investigar melhor esse efeito, outros experimentos foram feitos como: obtenção de isothermas de SDS em uma crisotila que foi extensivamente lavada, servindo como parâmetro de comparação com o sistema anterior e ainda medidas de turbidez e pH da solução de SDS após o contato com ambas as crisotilas.

A Figura 16 apresenta as isothermas de adsorção obtidas para o sistema SDS/ crisotila extensivamente lavada. Neste experimento, a influência da temperatura e da força iônica também foi avaliada no processo de adsorção do surfatante na crisotila a 25 e 40 °C. Observa-se que as formas destas isothermas são similares àquelas obtidas na Figura 15b. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as isothermas 16a e 16b, quando houve variação de temperatura ou adição de sal. Também neste sistema foi observada turbidez.

Nota-se que há diferença entre as isothermas das Figuras 15a e 16a que foram obtidas com crisotila SON e EL, respectivamente, sem controle da força iônica. Essa diferença sugere que a superfície da crisotila sofreu certas mudanças durante o processo de lavagem para remoção de impurezas e que componentes da superfície que provavelmente saíram com a lavagem influenciaram na adsorção. O tratamento prolongado da crisotila com água pode resultar em uma remoção de uma determinada concentração de íons magnésio na superfície da crisotila. Essa diferença observada entre estas isothermas devido ao tipo de tratamento submetido à superfície da crisotila também se refletiu na turbidez da solução sobrenadante.

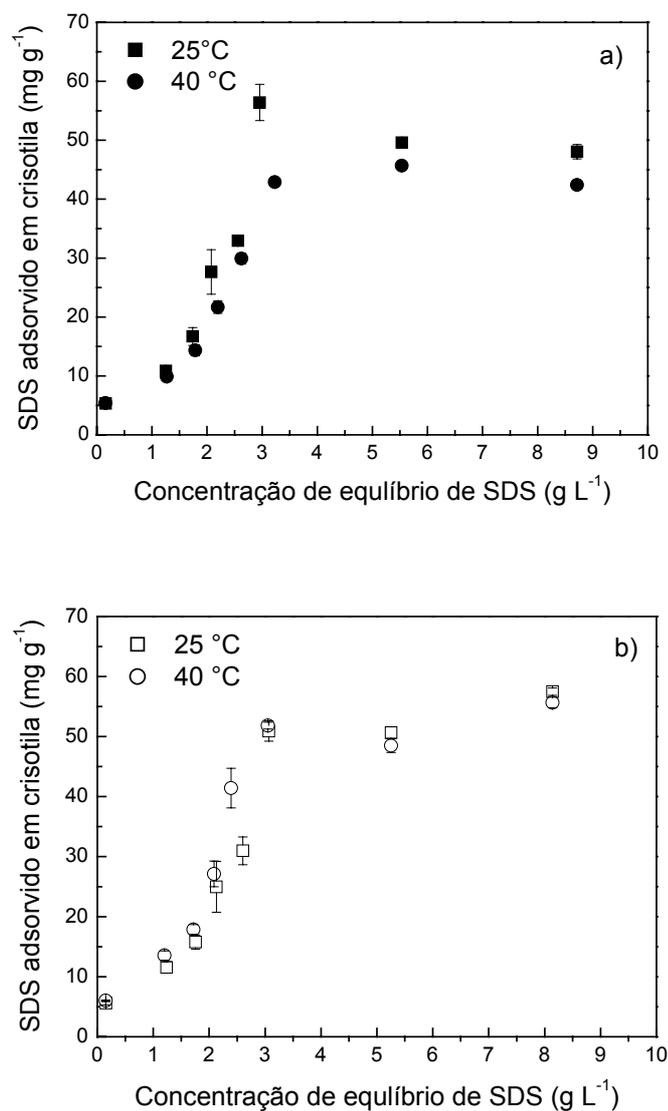


Figura 16: Isotermas de adsorção de SDS em crisotila extensivamente lavada a 25 ± 1 e 40 ± 1 °C; a) sem controle de força iônica e b) com $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de KCl. 0,600 mg de crisotila, por 2 h. Triplicata de experimentos.

A Figura 17 apresenta as densidades ópticas dos sobrenadantes das isotermas de adsorção das Figuras 15a e 16a, a 25 e 40 °C. Observa-se que a densidade óptica do

sobrenadante do sistema SDS/crisotila SON é maior que àquela do sistema SDS/crisotila EL. A densidade óptica aumenta com o aumento da concentração do surfatante e alcança um patamar depois da CMC ($2,31 \text{ g L}^{-1}$). É possível que devido ao processo de lavagem a crisotila libere quantidades diferentes de íons magnésio para o meio. O pH do sobrenadante, em torno de 9,2, permaneceu praticamente constante para os dois sistemas avaliados.

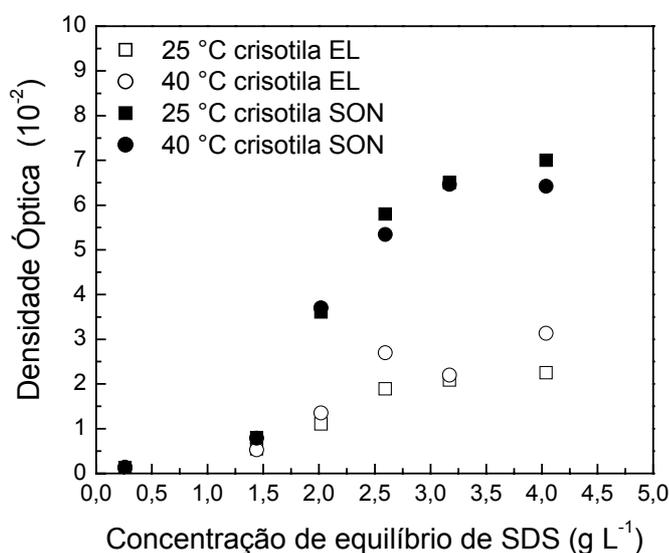


Figura 17: Densidade óptica dos sobrenadantes dos sistemas SDS/ crisotila sonicada (SON) e SDS/crisotila extensivamente lavada (EL) como função da concentração de equilíbrio de SDS; a 25 ± 1 e 40 ± 1 °C, 2 h. Triplicata de experimentos.

A utilização da técnica de infravermelho foi feita para identificar qualitativamente a presença de SDS na superfície da crisotila. A Figura 18 mostra os espectros na região do infravermelho para SDS, crisotila controle, crisotilas EL e SON depois do contato com SDS. A Figura 18a mostra o espectro de SDS que está de acordo com a literatura [82,83].

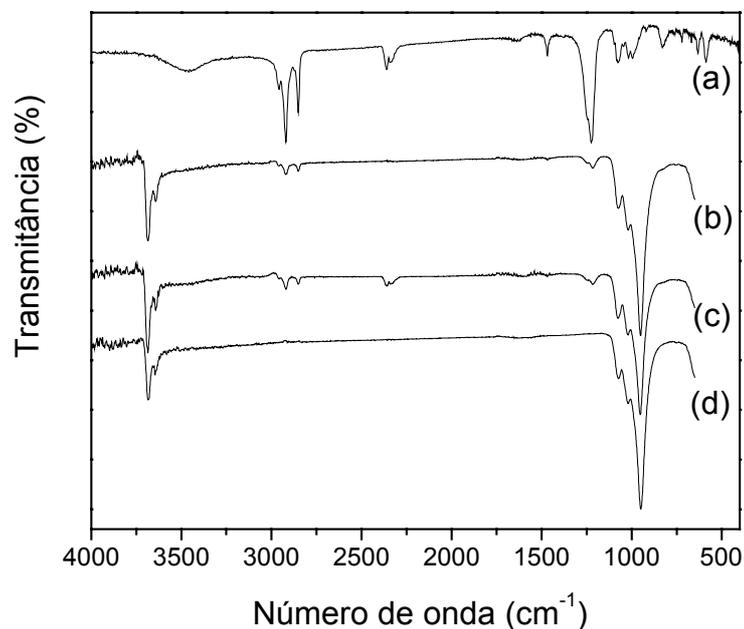


Figura 18: Espectros na região do infravermelho para: a) SDS; b) crisotila extensivamente lavada com SDS adsorvido (27 mg g^{-1} , $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$); c) crisotila sonicada com SDS adsorvido (14 mg g^{-1} , $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$); d) crisotila controle.

As bandas centradas em 2918 , 2850 e 1220 cm^{-1} podem ser usadas para caracterizar o surfatante adsorvido em crisotila. A análise do espectro obtido para a crisotila controle na Figura 18d mostra as bandas centradas em 3680 cm^{-1} correspondente ao estiramento da hidroxila da camada de brucita; em $1080\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento Si-O-Si, Si-O-Mg e Si-O [84]. As Figuras 18b e 18c mostram os espectros das crisotilas EL e SON depois do contato com a solução de SDS, respectivamente. Ambos os espectros mostram as bandas características de SDS em 2918 , 2850 e 1220 cm^{-1} .

IV.4 Dissolução de crisotila na presença de surfatante

A primeira etapa deste trabalho foi verificar os parâmetros que influenciam a adsorção dos surfatantes em crisotila. A segunda etapa constitui-se em avaliar a influência dos surfatantes DPPC e SDS na dissolução da crisotila através das medidas de magnésio e silício no meio.

IV.4.1 Influência do DPPC na dissolução da crisotila

Inicialmente os experimentos de dissolução de crisotila foram conduzidos na ausência do surfatante, contendo apenas água em contato com crisotila; este sistema foi denominado controle. Uma outra série de experimentos foi feita na presença do DPPC. Os experimentos foram feitos variando-se o tempo de contato entre o meio e a crisotila e no sobrenadante foram feitas medidas da concentração dos íons magnésio e silício por ICP OES. Estes experimentos foram feitos em triplicata.

A Figura 19 mostra a concentração de íons magnésio liberada pela crisotila sonicada em função do tempo, na ausência do tampão salino, nas temperaturas 25, 37 e 55°C. Nota-se que a concentração de íons magnésio liberada pela crisotila aumenta à medida que o tempo de contato aumenta para ambos os sistemas e que a elevação da temperatura aumenta esta liberação de íons magnésio. Observa-se, também, que a presença de DPPC no meio diminui a concentração de magnésio liberada, mostrando que a presença deste surfatante influencia na dissolução da crisotila para essa condição de trabalho. Sabe-se que suspensões aquosas de crisotila comportam-se de forma semelhante a suspensões aquosas de hidróxido de magnésio. No equilíbrio, a concentração de saturação de $Mg(OH)_2$ é de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ [85], o que mostra que a concentração de magnésio obtida está abaixo da saturação.

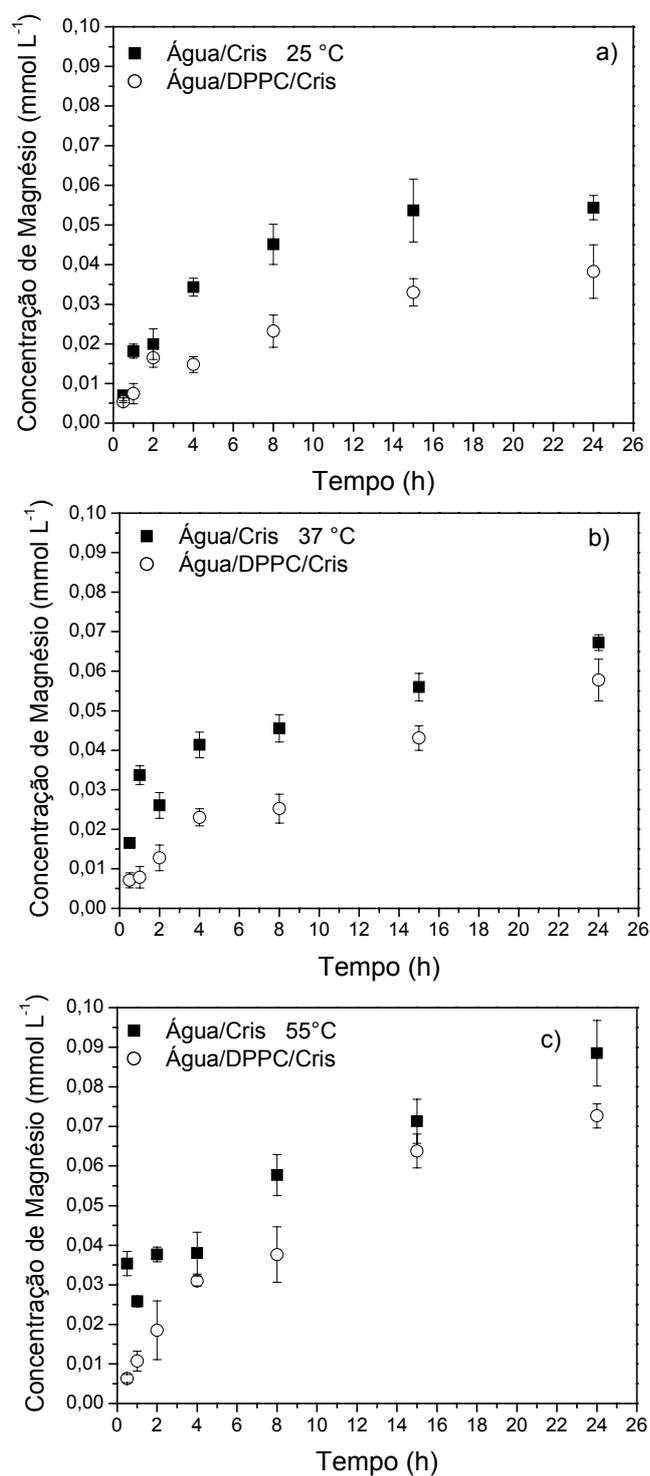


Figura 19: Concentração de íons magnésio nos filtrados dos sistemas água/crisotila sonicada e água/DPPC/crisotila sonicada em função do tempo. a) $25 \pm 1^\circ\text{C}$, b) $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e c) $55 \pm 1^\circ\text{C}$; 10 mg de crisotila, $0,33 \text{ g L}^{-1}$ de DPPC, 85 rpm. Triplicata de experimentos.

A Figura 20 mostra a concentração de silício, liberada pela crisotila sonicada em função do tempo, na ausência do tampão salino, nas temperaturas 25, 37 e 55°C. Observa-se que a concentração de silício liberada pela crisotila é praticamente constante à medida que o tempo de contato aumenta. A presença de DPPC não influencia na dissolução da tridimita. O aumento da temperatura influencia de maneira menos acentuada a liberação de silício do que a liberação de magnésio, como mostrado na Figura 19.

Observa-se que a liberação de íons magnésio é mais rápida que a de silício, indicando que uma parte da camada mais externa da crisotila se dissolve de forma rápida desde os primeiros minutos em contato com o meio. A razão molar magnésio/silício para o sistema água/crisotila fica em torno de 2,2 para o tempo de 24 h. Já para o sistema água/DPPC/crisotila a razão diminui para 1,7, devido à adsorção de DPPC na superfície da crisotila, implicando na liberação de uma quantidade menor de magnésio no meio.

Outros experimentos foram conduzidos de forma que tivessem as condições do meio similar ao ambiente pulmonar em termos de pH, capacidade tamponante e força iônica. O tampão usado no meio foi o tris-HCl pH = 7,4 com 0,11 mol L⁻¹ de KCl como descrito no item III.2.9. Inicialmente os experimentos de dissolução de crisotila foram conduzidos com o tampão salino em contato com crisotila, este foi denominado de controle. Uma outra série de experimentos foi feita com tampão salino/DPPC/crisotila.

A Figura 21 apresenta a concentração de íons magnésio liberada pela crisotila sonicada em função do tempo para o tampão salino/crisotila e tampão salino/DPPC/crisotila nas temperaturas 25, 37 e 55°C.

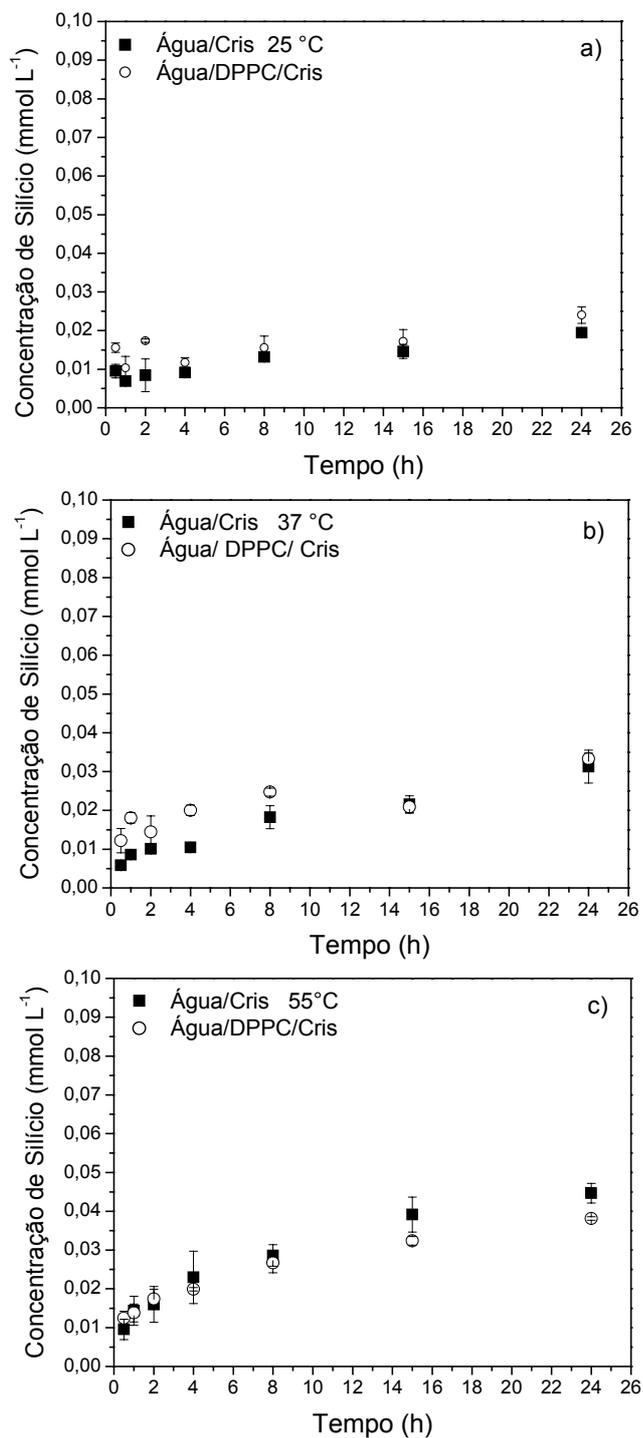


Figura 20: Concentração de silício nos filtrados dos sistemas água/crisotila sonicada e água/DPPC/crisotila sonicada em função do tempo. a) $25 \pm 1^\circ\text{C}$, b) $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e c) $55 \pm 1^\circ\text{C}$; 10 mg de crisotila, $0,33 \text{ g L}^{-1}$ de DPPC, 85 rpm. Triplicata de experimentos.

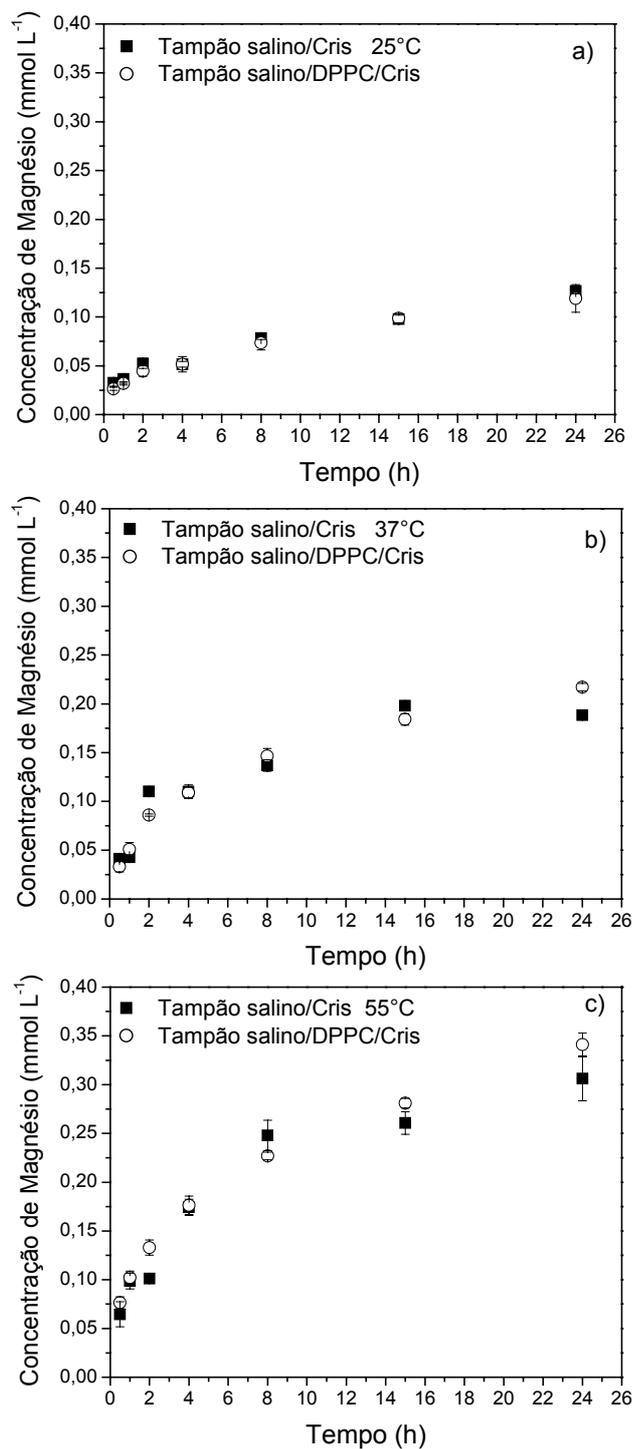


Figura 21: Concentração de íons magnésio nos filtrados dos sistemas tampão salino/crisotila sonicada e tampão salino/DPPC/crisotila sonicada em função do tempo. a) $25 \pm 1^\circ\text{C}$, b) $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e c) $55 \pm 1^\circ\text{C}$; 10 mg de crisotila, $0,33 \text{ g L}^{-1}$ de DPPC, 85 rpm. Triplicata de experimentos.

Nota-se que a concentração de íons magnésio liberada pela crisotila aumenta à medida que o tempo de contato aumenta para ambos os sistemas e que a elevação da temperatura aumenta esta liberação de íons magnésio. Estes valores de concentração estão na mesma ordem de grandeza que os encontrados na literatura para força iônica em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl [86]. Os valores obtidos para concentração de íons magnésio na presença de tampão salino/crisotila são maiores que os valores obtidos para água/crisotila. A presença de DPPC no meio não influencia a liberação de íons magnésio, diferentemente do que foi observado na Figura 19. Assim, a dissolução da camada mais externa da crisotila num ambiente similar ao pulmonar é mais influenciada pelo pH, capacidade tamponante e força iônica. Para uma força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a solubilidade do MgOH_2 fica em torno de $0,37 \text{ mmol L}^{-1}$ [87], indicando que a concentração de magnésio obtida está abaixo da concentração de saturação.

A Figura 22 apresenta a concentração de silício liberada pela crisotila sonicada em função do tempo para o tampão salino/crisotila e tampão salino/DPPC/crisotila nas temperaturas 25, 37 e 55°C. Nota-se que os valores obtidos para concentração de silício na presença de tampão salino são próximos aos valores obtidos para o sistema sem controle do pH e força iônica (Figura 20) e apenas a 55°C houve alteração. Para as condições que simulam o ambiente pulmonar, isto indica que outro fator é que influencia a liberação de silício.

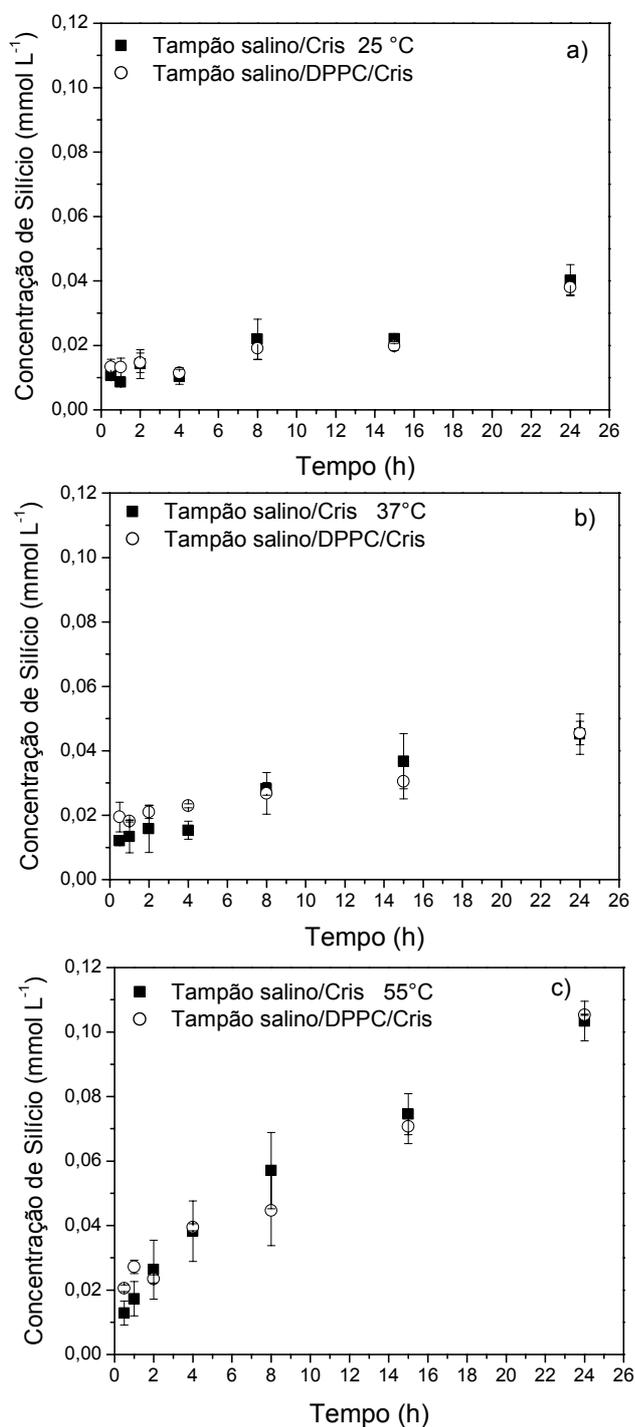


Figura 22: Concentração de silício nos filtrados dos sistemas tampão salino/crisotila sonicada e tampão salino/DPPC/crisotila sonicada em função do tempo. a) 25 ± 1°C, b) 37 ± 1°C e c) 55 ± 1°C; 10 mg de crisotila, 0,33 g L⁻¹ de DPPC, 85 rpm. Triplicata de experimentos.

O processo de dissolução pode envolver redistribuição de componentes no meio, devido à difusão de espécies, e reação química na interface líquido-sólido que envolve formação e quebra de ligações no sólido. A análise das formas das curvas cinéticas de dissolução pode fornecer informações com relação a este processo. Se o processo for controlado difusionalmente as curvas cinéticas encontradas para magnésio e silício devem obedecer a equação (1) (item I.4). A Figura 23 mostra o ajuste da equação (1), para o sistema tampão salino/DPPC/crisotila a 37°C.

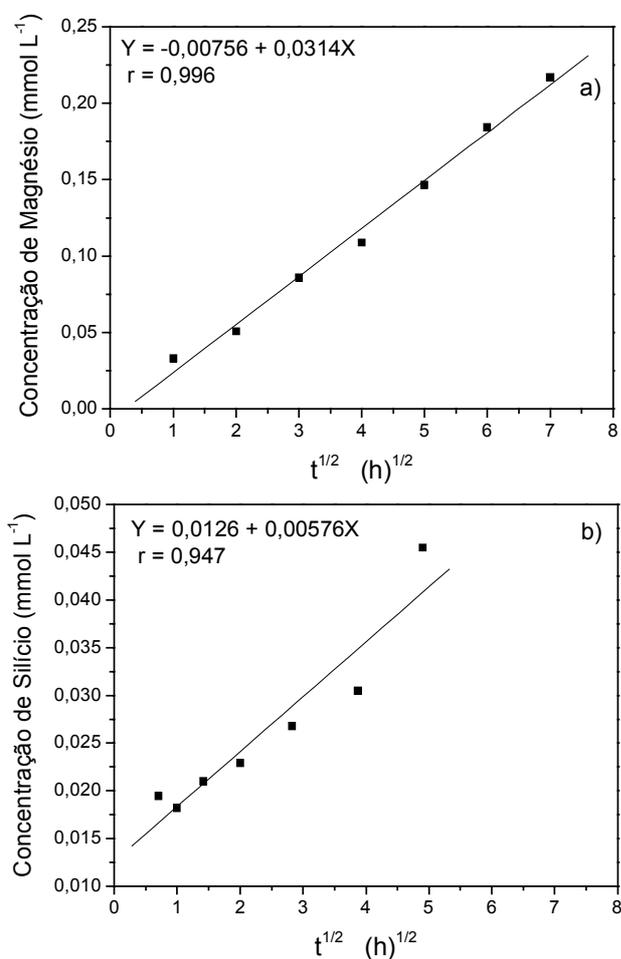


Figura 23: Concentração de magnésio (a) e silício (b) em função da \sqrt{t} para o sistema tampão salino/DPPC/crisotila sonicada a $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nota-se que a curva obtida para a cinética de liberação de íons magnésio se ajusta melhor a equação (1) que a curva cinética de liberação de silício. Isto indica que apenas a liberação de magnésio a partir da crisotila é controlada difusionalmente. Outro ajuste foi efetuado para avaliar a curva cinética de liberação de silício utilizando-se a equação (2). A Figura 24 apresenta o ajuste da equação (2) para o sistema tampão salino/DPPC/crisotila a 37°C, e mostra que a concentração de silício extraída em função do tempo é linear. Observa-se que a curva cinética de liberação de silício ajustou-se melhor para equação (2) ($r = 0,996$) que para equação (1) ($r = 0,947$), indicando que a dissolução da camada de tridimita é controlada pela etapa química.

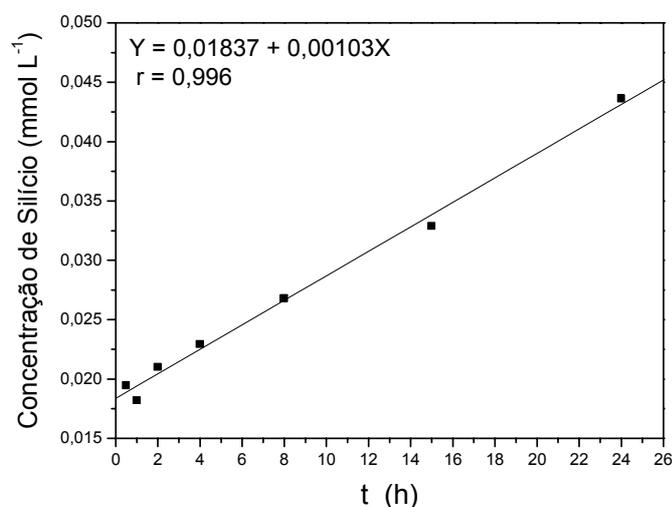


Figura 24: Concentração de silício em função do tempo (t) para o sistema tampão salino/DPPC/crisotila sonicada a $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Outras medidas de concentração de íon magnésio e de silício foram feitas nos filtrados de água, água/DPPC, tampão salino e tampão salino/DPPC após uma semana de contato com crisotila. A Tabela 3 mostra os valores obtidos para o íon magnésio e para o silício. Nota-se que os valores obtidos são maiores que os obtidos nas Figuras 19, 20, 21 e 22 em todos os meios estudados, indicando que a dissolução de crisotila aumenta com o tempo.

Tabela 3: Concentração de íon magnésio e de silício liberada para soluções de água, água/DPPC, tampão salino e tampão salino/DPPC pela crisotila sonicada, 168 h a 37 ± 1 °C, 10 mg de crisotila. Triplicata de experimentos.

Amostras	Concentração (10^{-4} mol L ⁻¹)	
	Magnésio	Silício
Água/crisotila	1,1	0,73
	1,2	0,69
	1,4	0,72
Água/DPPC/crisotila	1,0	0,65
	1,1	0,72
	1,0	0,65
Tampão salino/crisotila	3,4	0,89
	4,0	0,86
	3,6	1,0
Tampão salino/DPPC/crisotila	4,2	1,2
	4,9	0,94
	4,8	0,93

IV.4.2 Influência do SDS na dissolução da crisotila

Após a verificação de que o DPPC influencia na dissolução da camada mais externa da crisotila para o sistema água/crisotila sonicada (Figura 19), foram feitos outros experimentos para avaliar a dissolução de crisotila na presença de SDS para ambos os sistemas água/crisotila SON e crisotila EL. A Tabela 4 mostra as concentrações de íons magnésio medidas nos filtrados a partir dos sistemas água /crisotilas SON ou EL e em duas soluções de SDS $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ depois do contato com as mesmas.

Nota-se que a crisotila sonicada libera uma maior quantidade de íons magnésio em solução do que a crisotila EL em todas as condições. Isto pode ser explicado pelo tratamento que a crisotila recebe durante a remoção de impureza. Enquanto a crisotila SON é lavada por cinco minutos e depois adicionada em água e submetida a ultra-som por 15 minutos, a crisotila EL é lavada por meia hora e depois adicionada em água sob fluxo de ar por 20 minutos. Este tratamento desfibrila as fibras. De acordo com estes dados o tratamento de lavagem prolongado na crisotila resulta em uma diminuição na liberação de íons magnésio para a solução. Observa-se também que a concentração de íons magnésio aumenta em solução com o aumento da concentração de SDS. A concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ está abaixo da concentração micelar crítica (CMC) do SDS, vê-se uma concentração de íons magnésio menor do que o valor encontrado para água. Isto pode ser devido à adsorção de íons DS^- na crisotila, impedindo assim a liberação dos íons Mg^{2+} . Esta constatação também foi observada na Figura 19 para o sistema água/DPPC/crisotila.

Tabela 4: Concentração de íons de magnésio liberados pelas crisotilas sonicada (SON) e extensivamente lavada (EL) em água e em soluções de SDS a 25 ± 1 °C, 2h, 0,600g de crisotila. Triplicata de experimentos.

Amostras	Concentração de Mg^{+2} (10^{-4} mol L^{-1})	
	SON	EL
Crisotila em água	2,0	1,6
	2,0	1,7
	2,1	1,5
Crisotila em solução de SDS $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (1,4 g L^{-1})	1,4	0,62
	1,3	0,62
	1,5	0,63
Crisotila em solução de SDS $1,4 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} (4,0 g L^{-1})	12,1	6,6
	12,2	6,7
	12,0	6,6

Para a concentração de $1,4 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} acima da CMC, a quantidade de íons magnésio liberados pela crisotila SON é seis vezes maior do que em água e quase duas vezes maior do que em crisotila EL, indicando o quanto este surfatante influencia na dissolução da crisotila. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado na Figura 15a, que íons presentes no meio poderiam influenciar a adsorção de DS^{-} na crisotila. Outras medidas de íons magnésio foram feitas no filtrado para a concentração de SDS $1,4 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em crisotila sonicada, após uma semana de contato, como mostrado na Tabela 5. Nota-se que os valores obtidos são próximos aos valores alcançados em duas horas para a solução de SDS.

Tabela 5: Concentração de íons de magnésio liberados para água e solução de SDS pela crisotila SON em água e em soluções de SDS a 25 ± 1 °C, 168h, 0,600g de crisotila. Triplicata de experimentos.

Amostras	Concentração de Mg^{+2} (10^{-4} mol L ⁻¹)
	4,9
Crisotila em água	5,4
	5,4
Crisotila em solução de SDS	9,2
$1,4 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ (4,0 g L ⁻¹)	10,6
	11,7

V DISCUSSÃO

A dissolução de partículas no ambiente pulmonar pode ocorrer em diferentes velocidades, dependendo da região onde esta partícula se encontra, e os mecanismos responsáveis ainda não são bem entendidos. Por exemplo, fibras mais longas que 15 μm podem ser retidas no fluido extracelular, enquanto fibras menores que 5 μm podem ser encontradas neste fluido e também no interior de macrófagos [49]. Neste capítulo serão apresentadas as discussões sobre o comportamento químico e a dissolução da crisotila na presença do DPPC e SDS.

A avaliação quantitativa da dissolução de crisotila foi baseada nas concentrações de magnésio e silício extraídas da crisotila. A avaliação das curvas cinéticas foi feita em condições comparáveis ao ambiente pulmonar extracelular em tampão salino (Tris-HCl pH 7,4, e 0,11 mol L⁻¹ KCl, a 37 °C). Foi constatado neste trabalho que a concentração de íons magnésio em solução aumenta com a raiz quadrada do tempo; enquanto a concentração de silício aumenta linearmente com o tempo. Isto indica que a extração de silício é a etapa limitante de velocidade do processo de dissolução de crisotila e que o mecanismo de dissolução da camada de brucita é diferente do mecanismo da camada de tridimita. Enquanto a camada de brucita é influenciada pelas condições do meio, a camada de tridimita mostra-se praticamente indiferente. Esta observação concorda com os resultados de dissolução de alguns silicatos descritos por Jurinski e Rimstidt [88].

Com base nos resultados obtidos neste trabalho para a crisotila brasileira pôde-se calcular o tempo necessário para a sua destruição completa.

V.1 Estimativa do tempo necessário para a destruição completa da crisotila brasileira

A estimativa do tempo de dissolução total da crisotila foi feita utilizando a equação (8) (item I.5), que o relaciona com a fração de dissolução da fibra, considerando a etapa química como limitante do processo. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho o tempo de dissolução total da crisotila calculado foi de 2,8 anos, considerando-se que 10 mg de crisotila foram utilizados no experimento, mas sem especificação das suas dimensões. Após a determinação deste tempo, o cálculo da constante de dissolução foi feito utilizando a equação (7) (item I.5), que requer a especificação do diâmetro da partícula. O diâmetro especificado foi de 0,2 μm e o valor da constante de velocidade encontrado ficou em torno de $2,1 \times 10^{-11}$ mol de Si/ m^2 s. Fibras com diâmetro menor que 1 μm e comprimento maior que 10 μm são consideradas mais nocivas para o tecido pulmonar [88].

A Tabela 6 lista as constantes de velocidade de dissolução e os tempos de dissolução total para partículas de outros minerais ou feixes de fibras (caso da crisotila canadense) descritos na literatura com 1 μm de diâmetro, a 37 °C. O tempo de dissolução total desses minerais foi calculado a partir do modelo do núcleo não-reagido, descrito no item I.5. Uma vez que o diâmetro médio das fibras de crisotila brasileira é em torno de 0,2 μm , foi também estimado o tempo de dissolução total destes minerais considerando esse diâmetro para efeito de comparação.

Tabela 6: Constantes de velocidade de dissolução de minerais e tempos de dissolução total a 37°C. A coluna 5 apresenta os valores estimados para partículas com 0,2 µm de diâmetro e a coluna 3 para 1 µm de diâmetro.

Mineral	k (mol de Si/ m ² s)	Tempo de dissolução total (ano)	Referências	Tempo de dissolução total (ano)
Crisotila canadense	5,9 x 10 ⁻¹⁰	0,8	[89]	0,16
Olivina	7,6 x 10 ⁻¹¹	4,8	[90]	0,96
Talco	1,4 x 10 ⁻¹¹	8,0	[88]	1,6
Sílica Amorfa	1,9 x 10 ⁻¹²	384*	[91]	77
Quartzo	1,4 x 10 ⁻¹³	5000*	[91]	1000

* Valores calculados a partir da constante de dissolução.

Hume e Rumstidt [89] investigaram a dissolução da crisotila canadense (Tabela 6) e estabeleceram uma constante de velocidade de dissolução como um valor médio obtido a partir de uma faixa de pH 2-6 com soluções diluídas de HCl, a 37 °C. Esta constante é uma ordem de grandeza maior que a encontrada neste trabalho para crisotila brasileira (2,1 x 10⁻¹¹ mol de Si/ m² s). O tempo de dissolução total calculado foi de 0,16 ano (aproximadamente 2 meses). Outro trabalho feito por Parry [92] investigou a dissolução da crisotila canadense em condições comparáveis ao sistema fisiológico. O autor calculou, sem utilizar o modelo aqui sugerido, que 30% de um agregado de 100 fibras com dimensões em torno de 0,1 µm de diâmetro e 10 µm de comprimento demoraria 3,5 meses para se dissolver. Se extrapolarmos para 100%, o tempo de dissolução total seria em torno de 12 meses. Este dado está coerente com os encontrados para crisotila brasileira, porque o diâmetro da fibra utilizado por Parry [92] foi de 0,1 µm, enquanto aqui neste trabalho utilizamos crisotila brasileira 0,2 µm. Uma

vez que uma partícula menor originada de uma partícula maior possui uma área de contato maior com o meio, espera-se que ela se dissolva mais rapidamente; porque houve um aumento na área específica. Nota-se que o cálculo do tempo de dissolução total de partículas depende das condições experimentais e do modelo matemático utilizado para seu cálculo.

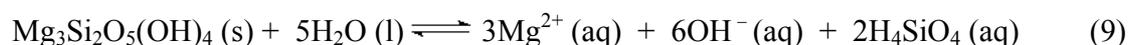
Outro ponto que deve ser comentado é que o tempo de dissolução é maior para o quartzo, que tem apenas ligações do tipo Si-O-Si, do que para os outros minerais que possuem ligações do tipo Mg-O-Si e Si-O-Si. Comparando a razão Mg/Si da crisotila canadense (3/2) com a do talco (3/4), é coerente que o tempo de vida do talco seja maior que o da crisotila, uma vez que ele possui dois átomos de silício a mais por cela unitária. Mas, a mesma idéia não pode ser aplicada para olivina que, possuindo uma razão de Mg/Si (2/1), deveria ter um tempo de dissolução menor até mesmo que o da crisotila, já que possui apenas um átomo de silício por cela unitária. Isto mostra que a razão Mg/Si não é o fator determinante para o tempo de dissolução total. A forma como os átomos estão distribuídos na estrutura do mineral parece ser o fator mais importante.

É interessante perguntar o que acontece quando uma crisotila é lixiviada pela ação de um ácido, por exemplo HCl, consumindo toda camada de brucita, restando a tridimita, ou seja, somente existirão ligações Si-O-Si. Não se pode dizer que este material é semelhante ao quartzo, pois se assim fosse levaria mais de 1000 anos para a dissolução total de uma fibra com diâmetro de 0,2 μm . Suquet [93] investigou a lixiviação da crisotila da África do Sul pela ação de HCl através da técnica de difração de raios X. O autor observou que o difratograma obtido para crisotila totalmente lixiviada (razão de magnésio extraído pelo magnésio inicial) teve uma grande mudança estrutural, apesar de ainda identificar picos de pequena intensidade da crisotila original. O autor ainda constatou que o difratograma tinha características de um

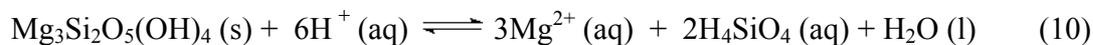
material amorfo, mas não correspondia ao difratograma de uma sílica amorfa pura. Observando a Tabela 6, é possível dizer que quando a camada de brucita da crisotila é totalmente lixiviada a estrutura restante de tridimita não deve ser semelhante à estrutura da sílica amorfa, devido à disparidade em seus tempos de dissolução total da partícula com relação à extração de silício.

V.2 Como ocorre a dissolução da crisotila em um fluido similar ao ambiente pulmonar?

Em contato com água a crisotila dissocia-se parcialmente em íons hidroxila e magnésio a uma razão de aproximadamente 2:1 até alcançar o equilíbrio com um pH em torno de 10 [13], de acordo com a reação sugerida por Choi e Smith [94], descrita na equação (9).



No meio em que o pH é menor que 10, esta reação é deslocada na direção da produção de uma maior quantidade de íons hidroxilas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de íons magnésio é encontrada em solução. A presença do KCl também contribui para a dissolução da crisotila, devido ao efeito salino na solubilidade do hidróxido de magnésio da superfície da crisotila [85]. Allen e Smith [95] investigaram que as quantidades de magnésio extraídas da crisotila na presença dos sais de acetatos e cloretos de amônio, potássio e sódio aumentam com o aumento da concentração destes sais em solução. Isto está de acordo com o observado na Figura 21, que mostra que a concentração de magnésio extraída aumenta com o controle do pH e força iônica do meio. Hume e Rimstidt [89] sugeriram a reação de dissolução da crisotila para um $\text{pH} < 10$, descrita na equação (10).



Essas observações com relação à presença do tampão salino reforçam a idéia de que no pulmão a dissolução de fibras pode ocorrer devido à sua capacidade tamponante [38]. De acordo com a literatura [96], sob condições ácidas, os íons H^+ podem ser consumidos das seguintes formas:

1) Ocorre adsorção química dos íons H^+ na superfície do mineral, como mostrado na Figura 25, enfraquecendo a ligação do magnésio com o restante da estrutura.

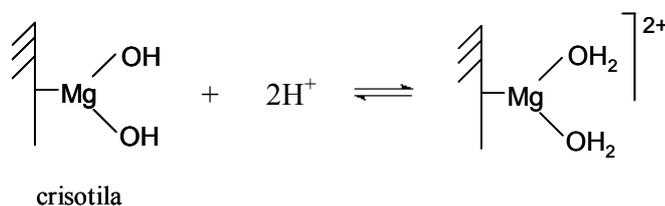


Figura 25: Representação esquemática da interação dos íons H^+ com a superfície da crisotila.

2) A outra parte dos íons H^+ é consumida na ruptura da ligação Si-O-Mg, de acordo como descrito por Stumm [97], como mostrado na Figura 26.

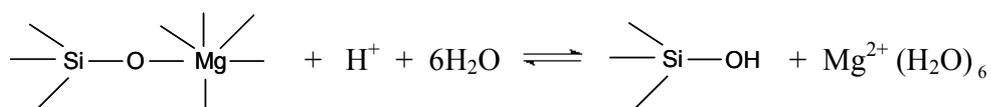


Figura 26: Representação esquemática da interação dos íons H^+ com a ligação Si-O-Mg.

Segundo Rosso e Rimstidt [90] os íons H^+ aproximam-se do oxigênio da ligação Si-O-Mg enquanto moléculas de água aproximam-se dos átomos de magnésio através da face exposta do octaedro da crisotila. Por causa de uma grande quantidade de moléculas de água na superfície do mineral e da alta mobilidade dos íons H^+ , este processo é muito rápido gerando íons magnésio completamente hidratados e átomos de silício ligados ao grupo hidroxila, além de seus três oxigênios ligados originalmente. Isto mostra que a velocidade desta reação aumenta com a diminuição do pH.

Por isso, de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, o DPPC influencia na extração do magnésio para o sistema água/DPPC/crisotila (Figura 19), porque na ausência de controle de pH, apenas a água interage com a superfície da crisotila. Desta forma, a presença de DPPC deve impedir ou diminuir o livre acesso da água à superfície do mineral e, conseqüentemente, a quantidade de magnésio extraída é diminuída. O mesmo não ocorre para o sistema tampão salino/DPPC/crisotila (Figura 21), onde a quantidade de magnésio extraída é praticamente a mesma do controle tampão salino/crisotila.

Segundo Mattson [98], um estudo de dissolução de fibras de vidro sintéticas *in vitro* demonstrou que é necessária uma velocidade de fluxo equivalente a 1 mL min^{-1} para que se consiga o mesmo índice de dissolução destas fibras no pulmão. Mas para tempos pequenos a velocidade inicial de dissolução da crisotila brasileira obtida neste trabalho, em batelada, deve

ser próxima à velocidade, em fluxo contínuo, encontrada inicialmente no pulmão. Uma outra questão interessante está relacionada com o sistema tamponante do pulmão [99], mostrado na Figura 27.

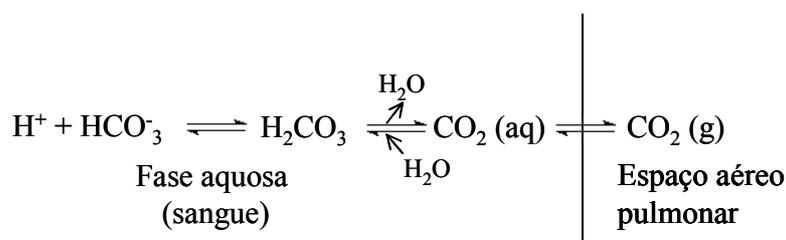
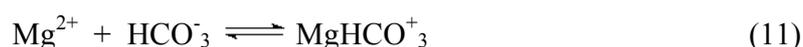


Figura 27: Representação esquemática do CO_2 existente no espaço aéreo pulmonar em equilíbrio com o tampão bicarbonato no plasma sanguíneo [99].

É possível que os íons magnésio liberados pela crisotila no ambiente pulmonar interajam com este meio e ocorra a formação de MgHCO_3^+ como mostrada na equação (11). Segundo Kopp e Humayun [100] tal espécie possui uma constante de equilíbrio de $2,5 \times 10^{11}$.



De acordo com Harwood [26], algumas enzimas (*phosphatidate phosphohydrolases*) encontradas no pulmão são ativadas pela presença de íons magnésio, sendo estas reguladoras da formação de fosfatidilcolinas. Neste ambiente, a tendência é que o magnésio da crisotila seja extraído relativamente rápido deixando uma camada lixiviada consistindo de sílica. Segundo Jurisnk e Rimstidt [88] a cada duas espécies de Si-OH obtidas pela ação de íons H^+ (Figura 26) na superfície, elas reagem entre si para formar Si-O-Si e H_2O . Este processo, chamado de *cross linking* (reticulação), diminui a velocidade global de dissolução desta

camada enriquecida por sílica. Isto poderia explicar porque a extração de silício a partir da crisotila é mais lenta que a extração de magnésio nas condições semelhante ao ambiente pulmonar. Entretanto, esta sugestão não explica as diferenças encontradas, na Tabela 6, entre a dissolução da crisotila e a sílica amorfa com relação à extração de silício.

Sabe-se que uma fibra de crisotila, como mostrada na Figura 28 (a), é formada pela união de várias fibrilas. Para crisotila brasileira, sugere-se que inicialmente as fibrilas são separadas após contato com o meio, como mostrado na Figura 28 (b). À medida que a extração da camada de brucita ocorre, pela ação dos íons H^+ , a fibrila aumenta de diâmetro como apresentado na Figura 28 (c). Cassiola [101] mostrou, através de microscopia eletrônica de varredura, que a crisotila lixiviada com HCl apresentava um diâmetro maior ($\varnothing = 200$ nm) que a crisotila original ($\varnothing = 50$ nm). À medida que a extração da camada de brucita continua, a fibrila tende a desenrolar-se, como mostrada da Figura 28 (d) e (e). Bernstein e colaboradores [39] observaram, por microscopia confocal, em pulmões de ratos, que após dois dias da interrupção da exposição à crisotila algumas fibrilas estavam abertas em uma das suas extremidades. Isto explica por que a área superficial da crisotila lixiviada é muito maior que a da crisotila original. Desta forma, a camada de tridimita fica cada vez mais exposta e, conseqüentemente, uma maior quantidade de água entrará em contato com esta superfície. Isto pode explicar porque a dissolução da crisotila lixiviada é mais rápida que a da sílica amorfa. Enquanto a crisotila lixiviada expõe suas camadas, a sílica amorfa possui um grau elevado de ligações cruzadas e, assim devido a estas ligações, uma menor quantidade de silício é extraída.

Com a lixiviação, a tendência é que as camadas de tridimita que constituem a crisotila se separem e, se possível, sem a camada de brucita. Uma lixiviação completa não foi constatada na literatura, ou seja, ausência total de íons magnésio.

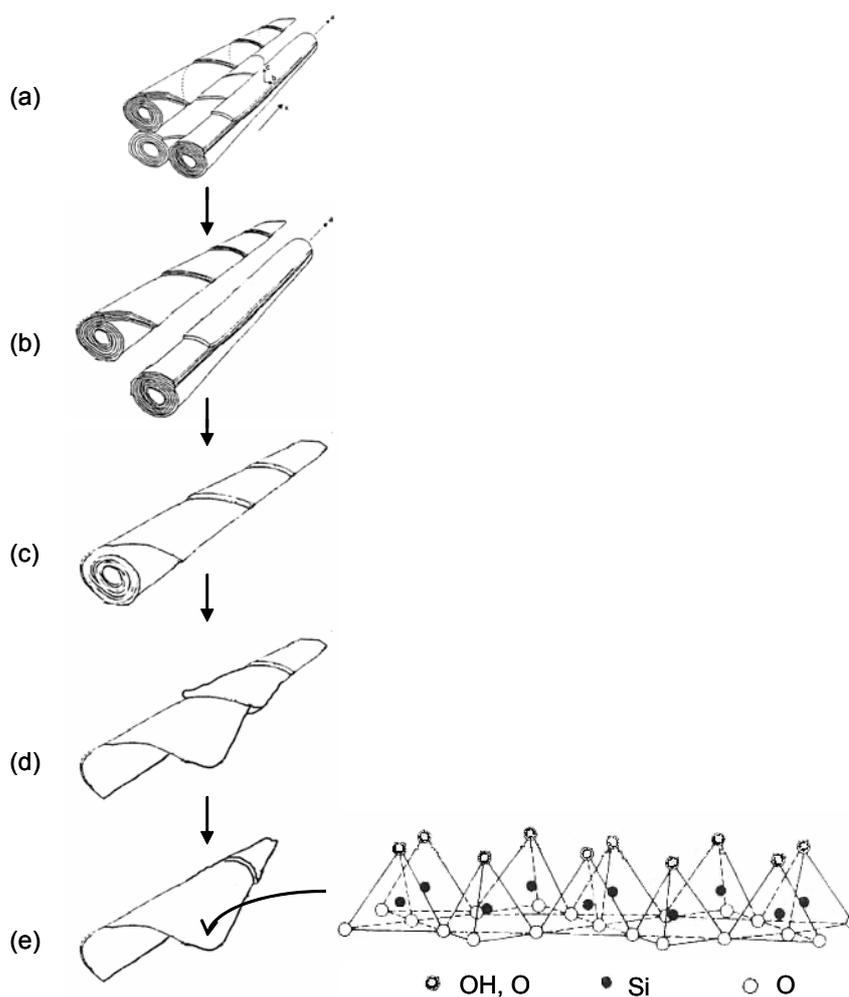


Figura 28: Representação esquemática da exposição da camada de tridimita após a lixiviação da crisotila.

Wang e colaboradores [102] afirmaram que a sílica obtida a partir da lixiviação da crisotila é um novo membro da família de sílicas, porque através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível constatar que a estrutura obtida é fibrosa e é diferente das outras sílicas estudadas. Entretanto, este material obtido ainda possui uma certa quantidade de

magnésio no interior da rede da sílica. Isto concorda com a sugestão feita, mostrada na Figura 28, que a tridimita é exposta com um certo percentual da camada de brucita.

Um outro ponto importante deste estudo é entender como a camada de tridimita é dissolvida no ambiente pulmonar. Sabe-se que em um pH em torno de 2,5, a superfície da sílica é eletricamente neutra [103]. Desta maneira, em pH 7,4, a carga superficial líquida da sílica é negativa, sendo as espécies encontradas na superfície (Si-O⁻) e (Si-OH) [104]. Brady e Walther [103] sugerem que à medida que a polarização da ligação Si-O ocorre, esta ligação torna-se cada vez mais enfraquecida, ficando propícia à hidrólise, porque moléculas de água podem interagir fortemente com estas espécies.

Ma e colaboradores [105] sugerem que defeitos encontrados na superfície de sílicas sejam os pontos principais para iniciar o processo de hidrólise. Os autores afirmam que dificilmente uma superfície de sílica é ausente de defeitos. Utilizando-se o modelo destes autores, partiremos do pressuposto que a camada de tridimita se dissolve a partir destes defeitos encontrados na superfície. Os autores supõem como um defeito na superfície, por exemplo, um átomo de silício com três ligações. A Figura 29 (a) mostra a camada de tridimita com este tipo de defeito. Este silício tri-coordenado é representado como (Si₁) de acordo com o apresentado na Figura 29 (b). Segundo os autores a estrutura torna-se estável depois da adição de duas moléculas de água neste sítio com defeito. A adição da primeira molécula de água (Figura 29 (c)) empurra o átomo de silício e expõe o átomo de oxigênio adjacente (O_s). Esta molécula de água é adsorvida quimicamente com uma energia de ligação de 1,9 eV (164,3 kJ mol⁻¹). A adição de uma segunda molécula de água (Figura 29 (d)) faz com que a distância entre a primeira molécula de água e o átomo de silício (Si₁) diminua.

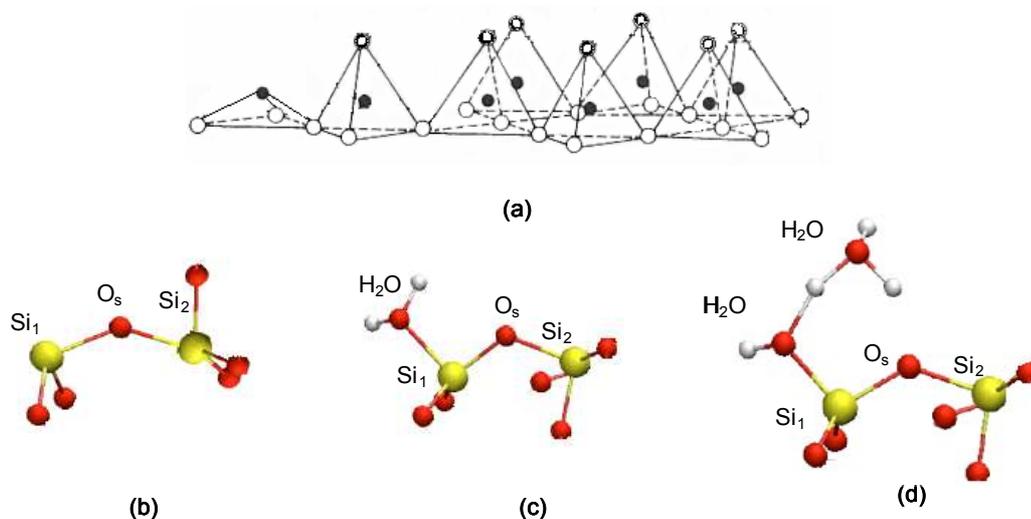


Figura 29: Camada de tridimita com defeito na superfície (a); Representação do defeito – átomos de silício (Si₁) com três ligações (b); silício (Si₁) interagindo com uma molécula de água (c); adição de uma segunda molécula de água (d). Símbolos: silício (amarelo), oxigênio (vermelho) e hidrogênio da água (branco) [105].

Segundo os autores há formação do íon hidrônio (H₃O⁺) devido à transferência de hidrogênio da primeira molécula de água para a segunda molécula de água (Figura 29 (d)), deixando o silício hidroxilado (Si₁-OH) como mostrado na Figura 30 (a). Este íon hidrônio interage com o oxigênio O_s, e uma molécula de água é liberada, como apresentado na Figura 30 (b). De acordo com os autores esta protonação, que deixa o oxigênio carregado positivamente, enfraquece a ligação Si₁-O_s-Si₂ e a barreira de energia para quebra da mesma é diminuída. A distância entre Si₁-O_s fica em torno de 1,79 Å e 1,84 Å para a ligação O_s-Si₂. Com a adição de uma molécula de água no silício Si₂ há um aumento na distância da ligação

O_s-Si_2 para 2,01 Å, e ela é quebrada, como apresentado na Figura 31 (a). Uma outra molécula de água interage com a primeira ligada ao Si_2 (Figura 31 (b)) e todo processo se repete.

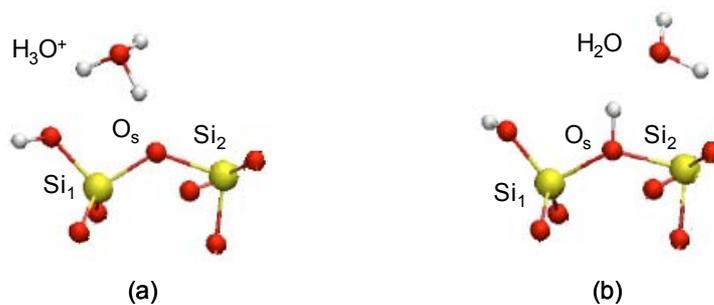


Figura 30: Formação de um grupo silanol (a); protonação do oxigênio O_s com liberação da água (b). Símbolos: silício (amarelo), oxigênio (vermelho) e hidrogênio da água (branco) [105].

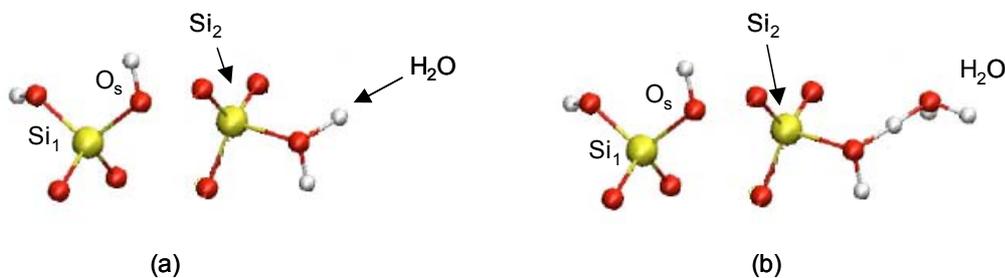


Figura 31: Quebra da ligação O_s-Si_2 pela adição de uma molécula de água no Si_2 (a); adição de uma segunda molécula de água (b) [105].

Segundo a literatura [88,91], como resultado do processo descrito acima (Figura 31), a tridimita se dissolve podendo liberar a espécie H_4SiO_4 (aq) (ou $\text{Si}(\text{OH})_4$) de acordo com a reação em equilíbrio mostrada na equação (12). Para o ambiente pulmonar, no entanto, é possível que a velocidade de formação desta espécie não esteja em equilíbrio com a sua velocidade de decomposição, porque o meio sempre se renova.



Sugama e colaboradores [84], através de análise de XPS (espectroscopia de fotoelétron de raios X), demonstraram que a energia de ligação para o silício na forma de SiO_2 hidratada foi maior (103,5 eV) que na crisotila (102,8 eV). Isto implica que a ligação que envolve o silício na crisotila requer uma energia menor para a quebra.

De acordo com o exposto, a quebra das ligações na superfície de sílica ocorre por causa das moléculas de água presentes no meio. Segundo a literatura [103], numa faixa de pH 4-8, a hidrólise de sílica não é influenciada pelo pH e para um pH >8 a dissolução da sílica aumenta. Já para um pH < 3,0, a dissolução de sílica aumenta devido à grande quantidade de íons H^+ , porque ocorre protonação da superfície de sílica gerando espécies do tipo Si-OH_2^+ [106].

Conforme os resultados apresentados neste trabalho e as informações obtidas da literatura, podemos afirmar que a dissolução da crisotila não é influenciada pela presença do DPPC num ambiente similar ao pulmonar, mas é influenciada pela capacidade tamponante deste ambiente. A dissolução da camada de brucita é rápida e influenciada pelo pH, enquanto que a dissolução de sílica restante é lenta e depende fortemente das interações com a água para

que o processo de hidrólise seja efetivado. Por isso, a dissolução da crisotila é governada pela velocidade de dissolução da tridimita.

V.3 Diferenças entre SDS e DPPC com relação à dissolução da camada de brucita

Outra constatação feita neste trabalho foi com relação à influência do DPPC na extração de íons magnésio para o sistema água/DPPC/crisotila. Foi observado que a quantidade de íons Mg extraída na presença do DPPC foi 10% menor que a do controle água/crisotila. Para um estudo comparativo, também foi investigado como um surfatante aniônico, o SDS, poderia influenciar na dissolução da crisotila (extração da camada de brucita) em um sistema água/SDS/crisotila.

Como foi mencionado anteriormente, em meio aquoso a crisotila libera íons Mg^{2+} e OH^- em solução [13]. Quando a crisotila é adicionada em uma solução de SDS, três processos podem ocorrer simultaneamente: a liberação de íons magnésio em solução, a adsorção de íons dodecilsulfato na crisotila e a formação de um sal de dodecilsulfato de magnésio em solução, como mostrado na equação (13).



A possibilidade de formação de $Mg(DS)_2$ pode ser discutida com base em seu produto de solubilidade. O valor do produto de solubilidade de $Mg(DS)_2$ é $3,1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ [107]. Da Tabela 4, obtêm-se que o valor médio da concentração de íons magnésio para o sistema água/crisotila SON foi de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para água/crisotila EL foi de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Com estes valores, é possível calcular a concentração de íons DS^- necessária em solução para que a saturação de $Mg(DS)_2$ seja atingida, utilizando a equação (14).

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] [DS^-]^2 \quad (14)$$

A concentração de íons DS^- necessária para atingir o produto de solubilidade do $Mg(DS)_2$ é maior que $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para crisotila SON e maior que $4,42 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para crisotila EL. Estes valores são próximos aos valores obtidos na Figura 17, que mostra que a solução torna-se turva a partir de uma concentração de SDS em torno de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,4 \text{ g L}^{-1}$). E ainda, de acordo com estes cálculos, a concentração de íons DS^- em solução para atingir o produto de solubilidade do $Mg(DS)_2$ é maior para a crisotila EL que para a crisotila SON. Esta observação também concorda com o que foi mencionado no capítulo anterior, que devido ao tratamento de lavagem prolongado para crisotila EL uma menor quantidade de íons magnésio foi liberada em solução e, conseqüentemente, apresentou uma solução com turbidez menor que para a solução de crisotila SON.

A formação do sal $Mg(DS)_2$ pode explicar porque as isotermas não apresentaram um patamar bem comportado. De acordo com os dados obtidos das isotermas, mesmo bem abaixo da concentração micelar crítica (CMC, $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), foi possível constatar que a concentração de íons DS^- na superfície da crisotila excedia uma bicamada. Segundo Rao e colaboradores [108] esta bicamada pode surgir da interação do sal formado em solução com a camada de íons de surfatantes adsorvida na superfície do sólido. A Figura 32 mostra que quando a crisotila é imersa em uma solução de SDS, ocorre a dissolução da camada de brucita

e a formação do sal que está representada pelos íons DS^- mais os íons magnésio. Ao mesmo tempo, o sal formado adsorve-se na camada de íons DS^- já adsorvida na superfície do sólido.

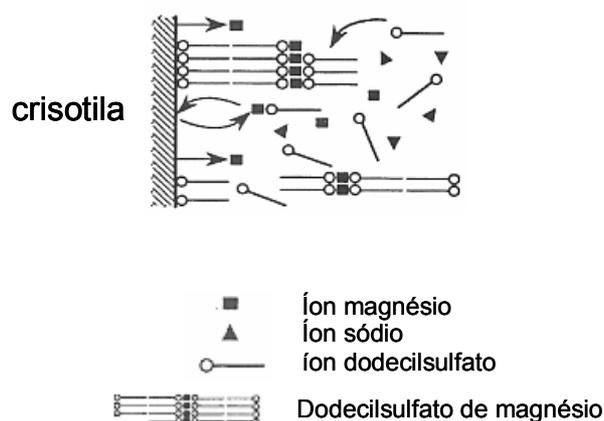


Figura 32: Interação do sal formado em solução com a camada de dodecilsulfato adsorvida na crisotila [109].

Dao e colaboradores [81] investigaram a adsorção de octilbenzenosulfonato de sódio em óxido de ferro. Os autores constataram que as isotermas obtidas apresentavam um máximo em torno da CMC e sugeriram que este máximo ocorreu devido à dissolução do óxido, liberando pequenas quantidades de íons ferro em solução, e à interação dos íons octilbenzenosulfonato com os íons ferro liberados. Os autores denominaram o sal formado de complexo metal-surfatante. Eles também admitiram que o complexo formado adsorvia-se na camada já existente de surfatante na superfície do óxido, porque ele é uma espécie extremamente hidrofóbica. Usando-se raciocínio semelhante, pode-se explicar a diminuição da concentração de íons magnésio para uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS, com relação

ao controle água/crisotila observada na Tabela 4. É possível que os íons de magnésio disponíveis em solução retornem para a superfície na forma de complexo metal-surfatante. Entretanto, a quantidade de magnésio extraída aumenta quando a concentração de SDS ultrapassa a sua CMC.

Com a adsorção de íons dodecilsulfato a liberação de magnésio é diminuída. Mas, a dissolução continua e, conseqüentemente, a concentração de íons magnésio aumenta em solução formando um complexo metal-surfatante cada vez maior, como mostrada na Figura 33. Isto também está compatível com dados obtidos na Figura 17, que mostra um aumento na turbidez da solução à medida que a concentração de SDS aumenta.

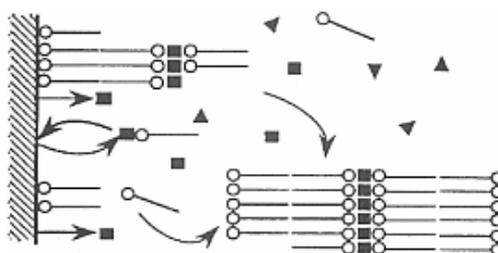


Figura 33: Formação do complexo metal-surfatante (magnésio-dodecilsulfato) [109].

Mielczarski e colaboradores [109] quando investigaram a adsorção de oleato de sódio em fluoreto de cálcio observaram turbidez nas soluções. Os autores sugeriram que a interação de fluoreto com oleato permitia a formação de partículas finas de oleato de cálcio em solução, tornando-a turva. Os autores também sugeriram que quando o tamanho médio das partículas em solução ultrapassasse o tamanho médio do complexo que foi adsorvido na camada de surfatante da superfície, ocorreria a dessorção de uma parte deste complexo. Processo

semelhante para o sistema água/SDS/crisotila pode justificar a diminuição na adsorção de SDS em crisotila a partir de um determinado ponto na isoterma obtida na Figura 15a.

Para concentrações maiores que a concentração micelar crítica, há formação de micelas no meio, e vários complexos se desorvem das camadas de surfatantes da superfície e interagem com o interior das micelas, como apresentado na Figura 34. Simultaneamente, o processo de dissolução de crisotila persiste. Uma alta concentração de íons dodecilsulfato significa também uma alta concentração de íons sódio em solução, resultando em mistura de micelas de dodecilsulfato de sódio-magnésio. Isto pode explicar porque a concentração de íons magnésio obtida, na Tabela 4, para a concentração de SDS $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi maior que para o controle água/crisotila.

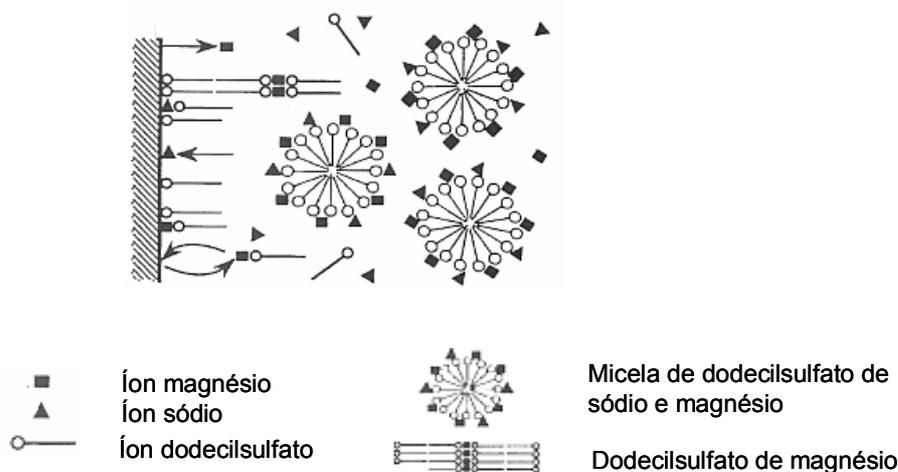


Figura 34: Formação de micelas no meio e desorção do complexo [109].

Siffert e colaboradores [110] investigaram a adsorção de SDBS e SDS em asfalto recoberto com argilo-minerais e constataram que ocorria dessorção destes surfatantes quando a concentração dos mesmos em solução estava acima da CMC. Os autores sugeriram que havia formação de um sal de cálcio-surfatante em solução. Acima da CMC havia uma mistura de micelas contendo tanto íons sódio quanto íons cálcio. Os autores também sugeriram que não ocorre precipitação de partículas grandes em solução, porque os íons cálcio estavam adsorvidos eletrostaticamente nas micelas e não estariam disponíveis para formação de mais complexos metal-surfatante. Esta justificativa é interessante, pois explica o porquê da turbidez na solução de SDS alcançar um patamar depois da CMC (Figura 17) e, concomitantemente, reforça que não há surgimento de um precipitado em solução, mesmo com uma concentração de íons magnésio em solução seis vezes maior que o controle (Tabela 4). Segundo Mielczarski e colaboradores [109], seria necessário ultrapassar o valor de 10 vezes a concentração de saturação do íon metálico para iniciar a nucleação de partículas de metal-surfatante em solução.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho e a discussão feita com base na literatura, é possível afirmar que enquanto o DPPC adsorve-se em crisotila e interfere na extração de magnésio por impedir que a água interaja com a superfície da mesma, o SDS influencia na dissolução da camada de brucita de forma mais complexa que um processo de adsorção. A concentração de íons magnésio extraída da crisotila é influenciada pela concentração de surfatante e pela CMC. O mecanismo proposto para a extração de íons magnésio foi baseado na formação do sal de dodecilsulfato de magnésio.

VI CONCLUSÕES

Pela primeira vez um estudo sobre a dissolução da crisotila brasileira num ambiente similar ao pulmonar foi realizado, permitindo discutir como a dissolução da crisotila ocorre nestas condições e como o principal componente do fluido pulmonar, DPPC, influencia neste processo. Este estudo também nos permitiu discutir como um surfatante aniônico, SDS, interfere no processo de dissolução da crisotila.

✧ O processo de dissolução de crisotila é influenciado pela temperatura, pelo meio utilizado e pelos componentes presentes no meio.

✧ A crisotila se dissolve sob condições comparáveis ao ambiente pulmonar. A dissolução da camada de brucita é rápida e influenciada pelo pH, enquanto que a dissolução da camada de tridimita é lenta e depende das interações com a água para que o processo de hidrólise seja efetivado.

✧ O DPPC não interfere no processo de dissolução de crisotila. A concentração de íons magnésio é aproximadamente igual a do controle em meio similar ao pulmonar, ficando em torno de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Já a concentração de silício liberada pela crisotila é aproximadamente igual para ambos os meios utilizados a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ e ficou em torno de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que os mecanismos de extração do íon magnésio e do silício são diferentes.

✧ O DPPC influencia na dissolução da camada de brucita para o sistema água/DPPC/crisotila devido a sua adsorção. A concentração de íons magnésio extraída da crisotila é 10% menor, comparado com o controle (ausência do surfatante), que ficou com uma concentração em torno de $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

✧ O SDS interfere no processo de dissolução de crisotila. A dissolução da camada de brucita aumenta com o aumento da concentração de SDS para um meio contendo água/SDS/crisotila. O SDS influencia na dissolução desta camada de forma mais complexa que um processo de adsorção, sendo que o mecanismo de extração dos íons magnésio foi baseado na formação do sal de dodecilsulfato de magnésio.

✧ A adsorção de DPPC em crisotila sonicada é influenciada pela presença do tampão salino e pela temperatura do meio. Os valores máximos de DPPC adsorvido nesta crisotila são dobrados, ficando numa faixa de 30 a 35 mg g⁻¹, quando o meio utilizado é o tampão salino. Já a adsorção de SDS nesta crisotila é influenciada pela presença de sal, pelo tipo de tratamento feito na superfície da crisotila e não mostrou alterações significativas com relação à variação da temperatura. O tempo de equilíbrio de adsorção de DPPC e SDS em crisotila é relativamente rápido.

✧ As isotermas de SDS em crisotila sonicada são caracterizadas pela presença de um máximo que atingiu um valor em torno de 14 mg g⁻¹. Este máximo desaparece na presença de sal ou quando a crisotila é extensivamente lavada. As isotermas de adsorção de SDS nesta crisotila atingiram valores em torno de 55 mg g⁻¹. A solução sobrenadante apresenta turbidez à medida que se aumenta a concentração de SDS para ambas as crisotilas.

VI.1 Perspectiva

Foi visto que o processo de dissolução da crisotila é desencadeado pelo meio biológico e foi sugerido que a crisotila tende a desenrolar-se neste meio. E este processo é governado pela hidrólise da tridimita. Então, propomos como estudo complementar uma investigação em fluxo de água com a camada de tridimita, sendo as modificações na superfície ao longo do tempo acompanhadas por microscopia eletrônica de transmissão e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Desta forma, pode-se confirmar o modelo proposto neste trabalho. Outro estudo complementar que poderá ser desenvolvido é com relação à interação de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) com crisotila, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido de ^{13}C e ^{31}P , para comprovar de fato que a interação entre ambos é eletrostática.

VII REFERÊNCIAS

-
- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCM, 6^a ed., v. A3 (1994) 151-167.
- [2] Hardy, J. A.; Aust, A. E. Iron in asbestos chemistry and carcinogenicity. *Chem. Rev.* 95 (1995) 97-118.
- [3] www.crisotilabrasil.org.br, consultada em julho de 2006.
- [4] Kiyohara, P. K. Estudo da interface crisotila-cimento Portland em compósitos de fibrocimento por métodos óptico-eletrônicos. Tese de Doutorado, Engenharia Química, Escola Politécnica, USP (1991).
- [5] Korytkova, E. N.; Maslov, A. V.; Pivovarova, L. N.; Drozdova, I. A.; Gusarov, V. V. Formation of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes under hydrothermal conditions. *Glass Phys. Chem.* 30 (2004) 51-55.
- [6] Bales, R. C.; Morgan, J. J. Surface charge and adsorption properties of chrysotile asbestos in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 1213-1219.
- [7] Santos, P. S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. Edgard Blucher Ltda, v. 2 (1975) 742-765.
- [8] Ottaviani, M. F.; Venturi, F. Physicochemical study on the adsorption properties of asbestos. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 265-273.
- [9] Jolicoeur, C.; Duchesne, D. Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects. *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1521-1526.
- [10] Santos, H. S.; Yada, K. Thermal transformation of chrysotile studied by high resolution electron microscopy. *Clays Clays Miner.* 27 (1979) 161-174.
- [11] MacKenzie, K. J. D.; McGavin, D. G. Thermal and mossbauer studies of iron-containing hydrous silicates: Part 8. Chrysotile. *Thermochim. Acta.* 244 (1994) 205-221.
- [12] Parizotto, O. Crisotila brasileiras: caracterização dos sítios superficiais por cromatografia inversa, microscopia de força atômica e espectroscopia no infravermelho. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (1995).
- [13] Pundsack, F. L. The properties of asbestos I. The colloidal and surface chemistry chrysotile. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 892-895.
- [14] Pundsack, F. L. The properties of asbestos II. The density and structure of chrysotile. *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 361-364.

- [15] Pundsack, F. L.; Reimschuessel, G. The properties of asbestos III. Basicity of chrysotile suspensions. *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1218-1222.
- [16] Martinez, E.; Zucker, G. L. Asbestos ore body minerals studied by zeta potential measurements. *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 924-926.
- [17] Bonneau, L.; Suquet, H.; Malard, C.; Pezeart, H. Studies on surface properties of asbestos I. Active sites on surface of chrysotile and amphiboles. *Environ. Res.* 41 (1986) 251-257.
- [18] Zuchetti, R. A. M. Crisotila brasileira como suporte de catalisadores. Aplicação na oxidação de álcoois com radiação de microondas. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (1994).
- [19] Giongo, C. V. T. Estudo da deposição de TiO₂ sobre crisotila brasileira. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1995).
- [20] Comerlato, M. H. Imobilização de enzimas no suporte crisotila. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (1995).
- [21] Cassiola, F. M. Crisotila como suporte para *Saccharomyces cerevisiae*: origem físico-química da preservação da vitalidade. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (2001).
- [22] Fregonesi, A. A. Adesão de células de *Saccharomyces sp.* em materiais inorgânicos para a produção de etanol. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1998).
- [23] Fregonesi, A. A. Influência da glucana na adesão entre crisotila e sólidos. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (2004).
- [24] Fachini, A. Crisotila na degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp (1999).
- [25] Goerke, J. Pulmonary surfactant: functions and molecular composition. *Biochim Biophys. Acta.* 1408 (1998) 79-89.
- [26] Harwood, J. L. Lung Surfactant. *Prog. Lipid Res.* 26 (1987) 211-256.
- [27] Guyton, A. C.; Hall, J. E. Fisiologia humana e mecanismo das doenças. 6^a ed., Guanabara Koogan, cap. VII (1997) 279-311.
- [28] Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. Fundamentos de Bioquímica. Editora Artmed, cap. 9 (2000) 224-225.
- [29] Savi, M. A.; Pacheco, P. M. C. L. Modelos constitutivos para o pulmão: caso unidimensional. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica.* 15 (1999) 125-133.

- [30] Rebello, C. M.; Proença, R. S. M.; Troster, E. J.; Jobe, A. H. Terapia com surfactante pulmonar exógeno- o que é estabelecido e o que necessitamos determinar. *J. Pediatría*. 78 (2002) 215-226.
- [31] Heppleston, A. G. Current Status Review: the role of surfactant in the pulmonary reaction to mineral particles. *Int. J. Exp. Path.* 72 (1991) 599-616.
- [32] Schimmelpfeng, J.; Drosselmeyer, E.; Hofheinz, V.; Seidel, A. Influence of surfactant components and exposure geometry on the effects of quartz and asbestos on alveolar macrophages. *Environ. Health Perspec.* 97 (1992) 225-231.
- [33] Morrison, D. G.; McLemore, T. L.; Marshall, M. V. In vitro cytotoxicity of chrysotile asbestos to human pulmonary alveolar macrophages is decreased by organosilane coating and surfactant. *Cell Biol. Toxic.* 2 (1986) 293-309.
- [34] Jabbour, A. J.; Holian, A.; Scheule, R. K. Lung lining fluid modification of asbestos bioactivity for the alveolar macrophage. *Toxic. Applied Pharm.* 110 (1991) 283-294.
- [35] Bignon, J.; Jaurand, M. C. Biological *in vitro* and *in vivo* responses of chrysotile versus amphiboles. *Environ. Health Perspec.* 51 (1983) 73-60.
- [36] Jaurand, M. C.; Bignon, J.; Sebastien, P.; Goni, J. Leaching of chrysotile asbestos in human lungs. *Environ. Res.* 14 (1977) 245-254.
- [37] Donaldson, K.; Tran, C. L. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutation Res.* 553 (2004) 5-9.
- [38] Bernstein, D. M.; Rogers, R.; Smith, P. The biopersistence of Canadian chrysotile asbestos following inhalation. *Inhal. Toxicol.* 15 (2003) 1247-1274.
- [39] Bernstein, D. M.; Rogers, R.; Smith, P. The biopersistence of Brazilian chrysotile asbestos following inhalation. *Inhal. Toxicol.* 16 (2004) 745-761.
- [40] Bernstein, D. M.; Chevalier, J.; Smith, P. Comparison of calidria chrysotile asbestos to pure tremolite: inhalation biopersistence and histopathology following short-term exposure. *Inhal. Toxicol.* 15 (2003) 1387-1419.
- [41] Bernstein, D. M.; Chevalier, J.; Smith, P. Comparison of calidria chrysotile asbestos to pure tremolite: final results of the inhalation biopersistence and histopathology examination following short-term exposure. *Inhal. Toxicol.* 17 (2005) 427-449.

- [42] Hesterberg, T. W.; Chase, G.; Axten, C.; Hadley, J.; Bernstein, D. M.; Thevenaz, P. Biopersistence of synthetic vitreous fibers and amosite asbestos in the rat lung following inhalation. *Toxic. Applied Pharm.* 151 (1998) 262-275.
- [43] Wardenbach, P.; Rodelsperger, K.; Roller, M.; Muhle, H. Classification of man-made vitreous fibers: comments on the revaluation by an IARC working group. *Regul. Toxic. Pharm.* 43 (2005) 181-193.
- [44] Fach, E.; Kristovich, R.; Dutta, P. K.; Williams, M. The effect of iron on the biological activities of erionite and mordenite. *Environ. Internat.* 29 (2003) 451-458.
- [45] Fubini, B.; Mollo, L. Role of iron in the reactivity of mineral fibers. *Toxic. Letters.* 82/83 (1995) 951-960.
- [46] Fisher, C. E.; Brown, D. M.; Beswick, P. H.; Donaldson, K. Respirable fibres: surfactant coated fibres release more Fe³⁺ than native fibres at both pH 4.5 and 7.2. *Ann. Occup. Hyg.* 42 (1998) 337-345.
- [47] Yadav, S. K.; Chakrapani, G. J. Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Sci.* 90 (2006) 932-937.
- [48] Perry, R. H.; Chilton, C. H. Manual de Engenharia Química. Guanabara Dois. 5ª ed., cap. 19 (1980) 39-41.
- [49] Borm, P.; Klaessig, F. C.; Landy, T. D.; Moudgil, B.; Pauluhn, J.; Trotter, R.; Wood, S. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. Part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. *Toxic. Sci.* 90 (2006) 23-32.
- [50] Luce, R. W.; Bartlett, R. W.; Parks, G. A. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36 (1972) 35-50.
- [51] Wirth, G. S.; Gieskes, J. M. The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media. *J. Colloid Interf. Sci.* 68 (1979) 492- 500.
- [52] Yagi, S.; Kunii, D. *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 372-380 Em: Levenspiel, O. Engenharia das reações químicas. Edgard Blucher, v. 2 (1974) 295-304.
- [53] Jaurand, M. C.; Thomassin, J. H.; Baillif, P.; Magne, L.; Touray, J. C.; Bignon, J. Chemical and photoelectron spectrometry analysis of the adsorption of phospholipid model membranes and red blood cell membranes on to chrysotile fibres. *Brit. J. Ind. Med.* 37 (1980) 169-174.

- [54] Jaurand, M. C.; Baillif, P.; Thomassin, J. H.; Magne, L.; Touray, J. C. X-ray photoelectron spectroscopy and chemical study of the adsorption of biological molecules on chrysotile asbestos surface. *J. Colloid Interf. Sci.* 95 (1983) 1-9.
- [55] Paria, S.; Khilar, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 110 (2004) 75-95.
- [56] Somasundaran, P.; Huang, L. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixture at solid-liquid interface. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 88 (2000) 179-208.
- [57] Cases, J. M.; Mielczarski, J.; Mielczarska, E.; Villiéras, F.; Thomas, F. Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *Geoscience.* 334 (2002) 675-688.
- [58] Myers, D. Surfaces, interface and colloids: principles and applications. John Wiley & Sons, 2^a ed., cap. 9 (1999) 180-210.
- [59] Rosen, M. J. Surfactant and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, 2^a ed., cap. 2 (1989) 33-64.
- [60] Espinosa-Jiménez, M.; Padilla-Weigand, R.; Ortega, A. O.; Perea-Carpio, R. Electrokinetic and thermodynamic analysis of the adsorption process of N-cetylpyridinium chloride on polyester fabric. *J. Colloid Interf. Sci.* 252 (2002) 42-49.
- [61] Esumi, K. Interactions between surfactant and particles: dispersion, surface, modification and adsolubilization. *J. Colloid Interf. Sci.* 241 (2001) 1-17.
- [62] Cases, J. M.; Villiéras, F.; Michot, L. J.; Bersillon, J. L. Long chain ionic surfactant: the understanding of adsorption mechanisms from resolution of adsorption isotherms. *Colloids Surf. A* 205 (2002) 85-99.
- [63] New, R. R. C. Liposomes: a practical approach. IRL Press, cap. 2 (1990) 44-55.
- [64] Pavan, P. C.; Gomes, G. A.; Valim, J. B. Adsorption of sodium dodecylsulfate on layered double hydroxides. *Microporous Mesoporous Met.* 21 (1998) 659-665.
- [65] Stewart, J. C. M. Colorimetric determination of phospholipids with ammonium ferrothiocyanate. *Anal. Biochem.* 104 (1980) 10-14.
- [66] Hayashi, K. A rapid determination of sodium dodecyl sulfate with methylene blue. *Anal. Biochem.* 67 (1975) 503-506.
- [67] Filloy, P. H. Ativação da superfície da crisotila brasileira em reatores de batelada com fluxo de Ar, CO₂ e Argônio. Utilização como suporte de células de *Saccharomyces cerevisiae*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (2000).

- [68] Nagy, M. The close analogy between the preferential solvation of polymers in mixed solvents and adsorption from liquid mixtures at solid/liquid interface. *Langmuir*. 4 (1988) 93-96.
- [69] Akbal, F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *J. Colloid Interf. Sci.* 286 (2005) 455-458.
- [70] Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. Studies in Adsorption. *J. Chem. Soc.* 3973 (1960) 3973-3993.
- [71] Lyklema, J. Fundamentals of interface and colloid science. Academic Press, cap. 1 (1991) 18-20.
- [72] Keller, C. A.; Kaseno, B. Surface specific kinetics of lipid vesicle adsorption measured with a quartz crystal microbalance. *Biophys. J.* 75 (1998) 1397-1402.
- [73] Puu, G.; Gustafson, I. Planar lipid bilayers on solid supports from liposomes – factors of importance for kinetics and stability. *Biochim. Biophys. Acta.* 1327 (1997) 149-161.
- [74] New, R. R. C. Liposomes: a practical approach. IRL Press, cap. 1 (1990) 9-14.
- [75] Rapuano, R.; Carmona-Ribeiro, A. M. Physical adsorption of bilayer membranes on silica. *J. Colloid Interf. Sci.* 193 (1997) 104-111.
- [76] Murray, D. K.; Harrison, J. C.; Wallace, W. E. A ^{13}C CP/MAS and ^{31}P NMR study of the interactions of dipalmitoylphosphatidylcholine with respirable silica and kaolin. *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 166-170.
- [77] Er, Y.; Prestidge, C. A.; Fornasiero, D. Attenuated total reflectance infrared studies of liposome adsorption at the solid-liquid interface. *Colloids Surf. B* 36 (2004) 147-153.
- [78] Lyklema, J. Adsorption at solid-liquid interfaces with special reference to emulsion systems. *Colloids Surf. A* 91 (1994) 25-38.
- [79] Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L. ; Gomes, G. A.; Valim, J. B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on a hydrotalcite-like. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids Surf. A* 154 (1999) 399-410.
- [80] Hanna, H. S.; Somasundaran, P. Equilibration of kaolinite in aqueous inorganic and surfactant solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 70 (1979) 181-191.
- [81] Dao, K.; Bee, A.; Treiner, C. Adsorption isotherm of sodium octylbenzenesulfonate on iron oxide particles in aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 204 (1998) 61-65.

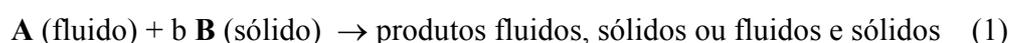
- [82] Amalvy, J. I.; Soria, D. B. Vibrational spectroscopic study of distribution of sodium dodecyl sulfate in latex films. *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 279-283
- [83] Ninness, B. J.; Bousfield, D. W.; Tripp, C.P. The importance of adsorption cationic surfactant structure in dictating the subsequent interaction of anionic surfactants and polyelectrolytes with pigment surfaces. *Colloids Surf. A* 203 (2002) 21-36.
- [84] Sugama, T.; Sabatini, R.; Petrakis, L. Decomposition of chrysotile asbestos by fluorosulfonic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 79-88.
- [85] Vogel, A. I. Química analítica qualitativa. Editora Mestre Jou, 5ª ed., cap I (1981) 82-89.
- [86] Bales, R. C.; Morgan, J. J. Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49 (1985) 2281-2288.
- [87] Barrow, G. M. Physical Chemistry. Editora McGraw-Hill Book, 2ª ed., cap. 22 (1961) 689-705.
- [88] Jurinski, J. B.; Rimstidt, J. D. Biodurability of talc. *American Miner.* 86 (2001) 392-399.
- [89] Hume, L. A.; Rimstidt, J. D. The biodurability of chrysotile asbestos. *American Miner.* 77 (1992) 1125-1128.
- [90] Rosso, J. J.; Rimstidt, J. D. A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64 (2000) 797-811.
- [91] Rimstidt, J. D.; Barnes, H. L. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44 (1980) 1683-1699.
- [92] Parry, W. T. Calculated Solubility of chrysotile asbestos in physiological systems. *Environ. Res.* 37 (1985) 410-418.
- [93] Suquet, H. Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile. *Clays Clays Miner.* 37 (1989) 439-445.
- [94] Choi, I.; Smith, R. W. Kinetic study of dissolution of asbestos fibers in water. *J. Colloid Interf. Sci.* 40 (1972) 253-262.
- [95] Allen, M. P.; Smith, R. W. Dissolution of fibrous silicates in acid and buffered salt solutions. *Minerals Engin.* 7 (1994) 1527-1537.
- [96] Stumm, W.; Wollast, R. Coordination chemistry of weathering: kinetic of the surface-controlled dissolution of oxide minerals. *Rev. Geophys.* 28 (1990) 53-69.
- [97] Stumm, W. Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids Surf. A* 120 (1997) 143-166.

- [98] Mattson, S. M. Glass fibres in simulated lung fluid: dissolution behaviour and analytical requirements. *Ann. Occup. Hyg.* 38 (1994) 857-877.
- [99] Lehninger, A. L. Princípios de bioquímica. Editora Sarvier, 3ª ed., cap 4 (2002) 80.
- [100] Kopp, R. E.; Humayun, M. Kinetic model of carbonate dissolution in Martian meteorite ALH84001. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 3247-3256.
- [101] Cassiola, F.; Rogers, R. A.; Kiyohara, P. K.; Joekes, I. Yeast cells long-term interaction with asbestos fibers. *Colloids Surf. B* 41 (2005) 277-283.
- [102] Wang, L.; Lu, A.; Wang, C.; Zheng, X.; Zhao, D.; Liu, R. Nano-fibroform production of silica from natural chrysotile. *J. Colloid Interf. Sci.* 295 (2006) 436-439.
- [103] Brady, P. V.; Walter, J. V. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 2823-2830.
- [104] Blum, A. E.; Lasaga, A. C. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 2193-2201.
- [105] Ma, Y.; Foster, A. S.; Nieminen, R. M. Reactions and clustering of water with silica surface. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 144709/1-144709/9.
- [106] Pokrovsky, O. S.; Golubev, S. V.; Mielczarski, J. A. Kinetic evidences of the existence of positively charged species at the quartz-aqueous solution interface. *J. Colloid Interf. Sci.* 296 (2006) 189-194.
- [107] Jafvert, C. T.; Haeth, J. K. Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 1. Precipitation and micelle formation. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1031-1038.
- [108] Rao, K. H.; Cases, J. M.; Forssberg, K. S. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. *J. Colloid Interf. Sci.* 145 (1991) 330-348.
- [109] Mielczarski, J. A.; Mielczarski, E.; Cases, J. M. Dynamics of fluorite-oleate interactions. *Langmuir.* 15 (1999) 500-508.
- [110] Siffert, B.; Jada, A.; Wersinger, E. Anionic surfactant adsorption on to asphalt-covered clays. *Colloids Surf. A* 69 (1992) 45-51.

VIII ANEXO

VIII.1 Deduções das equações para o modelo do núcleo não-reagido para partículas cilíndricas

A reação entre um fluido (gás ou líquido) e um sólido pode gerar os seguintes produtos de acordo com a equação (1):



O modelo do núcleo não-reagido [52] propõe que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula. A zona de reação move-se em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte, este sólido é chamado de cinza. Em qualquer instante, existe um núcleo de material que não reagiu o qual diminui em tamanho durante a reação. Cinco estágios ocorrem em sucessão durante a reação.

- 1) Difusão do reagente fluido A através da camada circundante da partícula para a superfície do sólido.
- 2) Penetração e difusão de A através das camadas de cinza para superfície do núcleo que não reagiu.
- 3) Reação de A com o sólido nessa superfície de reação.
- 4) Difusão do produto gerado através da camada de cinza.
- 5) Difusão deste produto através da camada circundante da partícula para o interior do fluido.

A taxa ou velocidade de uma reação (v) pode ser definida pela quantidade de reagente (ou produto) consumido (ou gerado) por unidade de volume, massa ou área ao longo do tempo. Aqui a velocidade é definida por unidade de área superficial. Por exemplo, a

velocidade de consumo (v_i) de um reagente i por unidade de área superficial pode ser expressa pela seguinte equação (2):

$$-v_i = \frac{dN_i}{S_{ex} dt} \quad (2)$$

onde S_{ex} é a área superficial da partícula e dN_i/dt é a variação do número de mols de i com o tempo.

Determinação da etapa controladora do processo:

1) Difusão através da camada estagnada como estágio controlador

A etapa mais lenta do processo surge devido à resistência que a camada fluida que circunda a partícula oferece para a difusão do fluido reagente. A equação (3) estabelece a velocidade de consumo de B por unidade de área superficial (S_{ex}) para uma partícula cilíndrica. De acordo com a estequiometria da equação (1) temos: $dN_B = b dN_A$,

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{2\pi RL} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{2\pi RL} \frac{dN_A}{dt} = b k_f C_{fA} \quad (3)$$

onde R é o raio inicial da partícula, L é o comprimento da partícula, b é coeficiente estequiométrico, k_f é o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula e C_{fA} é a concentração do fluido reagente.

Se tomarmos ρ_B como densidade molar (mol/volume) de B no sólido e V como volume da partícula, a quantidade de B presente em uma partícula em um determinado tempo é:

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{mols de B}}{\text{cm}^3 \text{ do sólido}} \right) (\text{cm}^3 \text{ do sólido}) \quad (4)$$

À medida que a reação acontece há diminuição do raio do sólido, então o consumo de dN_B é dado em função de dr :

$$-dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d(\pi r^2 L) = -\rho_B \pi L 2r dr = -2\pi \rho_B L r dr \quad (5)$$

Substituindo a (5) na (3), temos a velocidade de reação em função do raio do núcleo (r) que não reagiu:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{2\pi RL} \frac{2\pi \rho_B L r dr}{dt} = -\frac{\rho_B r}{R} \frac{dr}{dt} = bk_f C_{fA} \quad (6)$$

Rearranjando e integrando a equação (6), encontramos o raio do núcleo que não reagiu com o tempo:

$$-\frac{\rho_B}{R} \int_R^r r dr = bk_f C_{fA} \int_0^t dt \quad (7)$$

$$-\frac{\rho_B}{2R} (r^2 - R^2) = bk_f C_{fA} t \quad (8)$$

Rearranjando, temos:

$$\frac{\rho_B R}{2bk_f C_{fA}} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = t \quad (9)$$

Se a reação completa da partícula ocorrer, temos $r = 0$, então o tempo para destruição completa da partícula (τ) é:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_f C_{fA}} \quad (10)$$

Se combinarmos as equações (10) e (9), temos

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (11)$$

Pode-se escrever esta equação em termos de conversão, sabendo-se que

$$1 - X_B = \frac{\text{volume do núcleo sem reação}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{\pi r^2 L}{\pi R^2 L} = \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (12)$$

Portanto,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 = X_B \quad (13)$$

Esta equação fornece as relações entre o tempo (t), tempo para destruição completa da partícula (τ), raio e fração de conversão do sólido.

2) Difusão através da camada de cinza como estágio controlador

A etapa mais lenta do processo é a difusão do fluido reagente através da camada de cinza, que surge quando o material totalmente convertido permanece em torno do núcleo não-reagido.

Para deduzir uma expressão entre o tempo e o raio, tal como a equação (9) para resistência devido ao filme, são necessários dois estágios de análise. Primeiramente, examinamos uma partícula típica que reagiu parcialmente, escrevendo as relações de fluxo para essa condição. Então aplicamos esta relação para todos os valores de r .

Consideremos uma partícula que reagiu parcialmente e que o núcleo que não reagiu está estacionário. A velocidade de reação de A em qualquer instante é dada pela sua velocidade de difusão para cada superfície:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 2\pi RL Q_{AS} = 2\pi rL Q_{Ac} = 2\pi r_{SN} L Q_{ASN} = \text{constante} \quad (14)$$

onde Q_{AS} é o fluxo do fluido reagente através da superfície externa da partícula, Q_{Ac} é o fluxo do fluido reagente através de qualquer superfície de raio r na camada de cinza e Q_{ASN} é o fluxo do fluido reagente através da superfície não-reagida.

O fluxo Q_{Ac} é definido como:

$$Q_{Ac} = D \frac{dC_A}{dr} \quad (15)$$

onde D é o coeficiente de difusão efetivo do fluido na camada de cinza e C_A é a concentração do fluido A. É difícil determinar o valor do fluxo, devido à propriedade da camada de cinza por ser muito sensível a pequenas quantidades de impureza no sólido e a pequenas variações ao redor das partículas. Combinando-se as equações (14) e (15), temos:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 2\pi rL D \frac{dC_A}{dr} = \text{constante} \quad (16)$$

Integrando através da camada de cinza de R até r , obtemos:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^r \frac{dr}{r} = 2\pi L D \int_{C_{fA}}^{C_{AN}=0} dC_A \quad (17)$$

$$-\frac{dN_A}{dt} (\ln r - \ln R) = 2\pi L D C_{fA} \quad (18)$$

Na segunda parte da análise, consideramos que o tamanho núcleo varia com o tempo. Para um dado tamanho do núcleo sem reação, dN_A/dt é constante; contudo à medida que o núcleo diminui, a camada de cinza torna-se espessa, comprometendo a velocidade de difusão de A. Assim, vamos escrever dN_A em função de r , lembrando que $dN_B = b dN_A$ e da equação (5):

$$-dN_A = -\frac{\rho_B dV}{b} = -\frac{\rho_B d(\pi r^2 L)}{b} = -\frac{\rho_B \pi L 2r dr}{b} \quad (19)$$

Adicionando a equação (19) na (18), temos:

$$\frac{\rho_B \pi L 2r}{b} \frac{dr}{dt} (\ln r - \ln R) = 2\pi L D C_{fA} \quad (20)$$

Rearranjando e integrando:

$$\rho_B \left[\int_{r=R}^r r \ln r dr - \int_{r=R}^r r \ln R dr \right] = b D C_{fA} \int_0^t dt \quad (21)$$

$$\frac{r^2}{2} \ln r - \frac{r^2}{4} - \frac{R^2}{2} \ln R + \frac{R^2}{4} - \frac{r^2}{2} \ln R + \frac{R^2}{2} \ln R = \frac{b D C_{fA}}{\rho_B} t \quad (22)$$

$$2r^2 (\ln r - \ln R) - r^2 + R^2 = \frac{4b D C_{fA}}{\rho_B} t \quad \times \left(\frac{1}{R^2} \right) \quad (23)$$

$$\frac{1}{R^2} (2r^2 \ln r - 2r^2 \ln R - r^2 + R^2) = \frac{4b D C_{fA}}{\rho_B R^2} t \quad (24)$$

Se a reação completa da partícula ocorrer, temos $r = 0$, então o tempo para destruição completa da partícula (τ) é:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{4b D C_{fA}} \quad (25)$$

Rearranjando a equação (24) e substituindo τ , temos:

$$\frac{r^2}{R^2} \ln \left(\frac{r}{R} \right)^2 - \frac{r^2}{R^2} + 1 = \frac{t}{\tau} \quad (26)$$

Sabendo-se que a conversão do sólido é:

$$X_B = 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad (27)$$

Rearranjando a equação (26) de forma que se possa substituir X_B , temos:

$$1 - 1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2 \ln \left[1 - 1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right] - \left(\frac{r}{R}\right)^2 + 1 = \frac{t}{\tau} \quad (28)$$

$$(1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B = \frac{t}{\tau} \quad (29)$$

Esta equação fornece as relações entre o tempo (t), tempo para destruição completa da partícula (τ) e fração de conversão do sólido.

3) Reação química como estágio controlador

A etapa controladora do processo é a reação química fluido-partícula. Como o progresso da reação não é afetado pela camada de cinza, a quantidade de material que vai reagindo é proporcional à área superficial do núcleo não-reagido. A velocidade de reação pode ser escrita como foi feita na equação (3):

$$-\frac{1}{2\pi rL} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{2\pi rL} \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{fA} \quad (30)$$

onde k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação.

Escrevendo-se dN_B e dN_A em função de r , temos:

$$-dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d(\pi r^2 L) = -\rho_B \pi L 2r dr = -2\pi \rho_B L r dr \quad (31)$$

$$-dN_A = -\frac{\rho_B dV}{b} = -\frac{\rho_B d(\pi r^2 L)}{b} = -\frac{\rho_B \pi L 2r dr}{b} \quad (32)$$

Adicionando as equações (31) e (32) na equação (30):

$$-\frac{1}{2\pi rL} \rho_B 2\pi L r \frac{dr}{dt} = -\frac{b}{2\pi rL} \frac{\rho_B 2\pi L r}{b} \frac{dr}{dt} = bk_s C_{fA} \quad (33)$$

$$-\rho_B \frac{dr}{dt} = -\rho_B \frac{dr}{dt} = bk_s C_{fA} \quad (34)$$

Integrando, temos:

$$-\rho_B \int_R^r dr = bk_s C_{fA} \int_0^t dt \quad (35)$$

$$-\rho_B (r - R) = bk_s C_{fA} t \quad (36)$$

Rearranjando a equação (36), temos:

$$R \left(1 - \frac{r}{R}\right) = \frac{bk_s C_{fA}}{\rho_B} t \quad (37)$$

Se a reação completa da partícula ocorrer, temos $r = 0$ e sabendo-se que $k_s C_{fA} = k$; então o tempo para destruição completa da partícula (τ) é:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk} \quad (38)$$

Substituindo na equação (37), temos:

$$1 - \frac{r}{R} = \frac{t}{\tau} \quad (39)$$

Sabendo-se que a conversão do sólido é:

$$X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \quad (40)$$

Rearranjando a equação (39) de forma que se possa substituir X_B , temos:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{R} = 1 - \left(\frac{r^2}{R^2} \right)^{1/2} = 1 - \left(1 - 1 + \frac{r^2}{R^2} \right)^{1/2} = 1 - \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (41)$$

Substituindo a equação (40) na equação (41), temos:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \{1 - X_B\}^{1/2} \quad (42)$$

Esta equação fornece as relações entre o tempo (t), tempo para destruição completa da partícula (τ) e fração de conversão do sólido.

Como determinar o estágio controlador do processo?

Após a determinação da fração de dissolução X_B (razão entre quantidade extraída do componente B do sólido pela quantidade de B no sólido inicialmente inserida no sistema) ao longo do tempo. A fração de dissolução correspondente ao seu tempo deve ser testada com as equações (13), (29) e (42), sendo que a equação mais adequada para se encontrar o estágio controlador deve ser a que apresentar o melhor coeficiente de correlação linear. A inclinação é $1/\tau$. E desta forma, o tempo para destruição completa da partícula (τ) é encontrado.

VIII.2 Estruturas das vesículas multilamelar e unilamelar

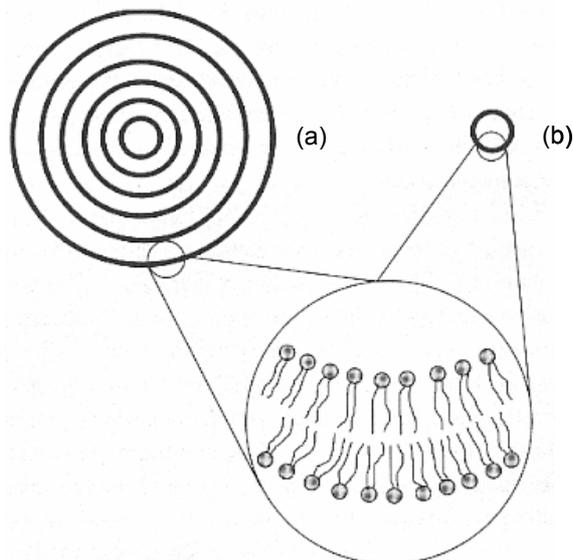


Figura 35: Vesículas multilamelar (a) (composta de várias bicamadas de DPPC concêntricas espaçadas por camada de água) e unilamelar (b) (composta de uma única bicamada de DPPC fechada na qual uma porção de água fica aprisionada) [63].