

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Maria Helena Comerlato e aprovado pela comissão julgadora".

Campinas, 14 de setembro de 1989.



Inés Joekes.

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
FILTROS DE PROFUNDIDADE DE  
CRISOTILAS BRASILEIRAS.

Tese de Mestrado

Maria Helena Comerlato

Orientador: Prof. Dra. Inés Joekes

Campinas- 1989

A minha mãe, que sempre  
deu a maior força.

## AGRADECIMENTOS

- a Inés, pela amizade, compreensão e orientação.
- aos amigos e colegas de grupo: Ana Maria, Ana Marta, Zuca, Paulinho, Osvaldo, Luís, Zoega, Jacinta, Adriana, Soraya, Sirnei, Sérgio.
- as gurias da casa: Nadia, Katia, Marilé, pela convivência neste período de mestrado.
- ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.
- a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

Resumo

Abstract

	pag
1- Introdução	1
1.1- Crisotila	2
1.1.1- Geologia	2
1.1.2- Estrutura Cristalina	3
1.1.3- Composição Química e Propriedades	4
1.1.4- Características da Superfície da Fibra	6
1.1.5- Industrialização e Comercialização de Crisotila	9
1.2- Celulose	14
1.2.1- Classificação das Fibras	14
1.2.2- Estrutura Química da Celulose	15
1.2.3- Estrutura Física da Fibra de Celulose	17
1.3- Filtração	18
1.3.1- Definição	18
1.3.2- Processos de Filtração	19
1.3.3- Mecanismos de Filtração	20
1.3.4- Mecanismos de Captura em Filtros de Profundidade	22
1.4- Tipos de Meios Filtrantes de Profundidade	29
1.4.1- Filtros de Asbestos-Celulose	29
1.4.2- Outros Meios Filtrantes	32
1.4.3- Comparação entre Membranas e Filtros de Profundidade	35
1.5- Objetivos	38

2- Parte Experimental	39
2.1- Purificação da Crisotila tipo 5RL	41
2.2- Teor de Ferro Contido na Crisotila	42
2.2.1- Remoção de Ferro	43
2.3- Determinação da Cristalinidade da Celulose	43
2.4- Obtenção de Filtros	45
2.5- Determinação da Porosidade	46
2.6- Determinação da Permeabilidade dos Filtros	47
2.7- Determinação da Vazão	49
2.8- Grau de Saturação	49
2.8.1- Retenção de Azul de Metileno	49
2.8.2- Retenção de Partículas de Látex	50
3- Resultados	52
3.1- Purificação da Crisotila tipo 5RL	52
3.2- Teor de Ferro de Crisotilas Brasileiras in Natura	54
3.2.1- Teor de Ferro de Crisotila Brasileira Purificada	55
3.3- Determinação da Cristalinidade da Celulose.	58
3.4- Determinação da Densidade	60
3.5- Determinação da Porosidade	60
3.6- Determinação da Permeabilidade dos Filtros	63
3.7- Determinação da Vazão	69
3.8- Grau de Saturação do Filtro	71
3.8.1- Retenção de Azul de Metileno	71
3.8.2- Retenção de Partículas de Látex	73
4- Discussão	76

4.1- Purificação de Crisotila	76
4.2- Teor de Ferro em Crisotilas Brasileiras	78
4.3- Caracterização dos Filtros	80
4.3.1- Porosidade	80
4.3.2- Permeabilidade	81
4.3.3- Vazão	82
4.3.4- Grau de Saturação	83
4.3.4.1- Retenção de Azul de Metileno	83
4.3.4.2- Retenção de Partículas de Látex de Poliestireno Isodispersas	85
5- Discussão Geral	87
6- Conclusão	88
7- Referências	89

## INDICE DE TABELAS

	pag
Tabela 1- Composição Química de Crisotila	5
Tabela 2- Características do Amianto Crisotila	6
Tabela 3- Classificação do Amianto Brasileiro SAMA, tipo Crisotila	11
Tabela 4- Produção de Amianto no Brasil	12
Tabela 5- Importação de Placas e Filtros	13
Tabela 6- Características Físicas de Filtros da "Main Carlson Ford".	31
Tabela 7- Velocidade de Fluxo Através de Filtros, com Pressão de 10 psi.	32
Tabela 8- Velocidades de Fluxo Típicas para Membranas Esterilizantes e Velocidades de Fluxo para Filtros de Asbestos, usados na Filtração de Estéreis.	37
Tabela 9- Teor de Impurezas de Crisotilas Brasileiras	52
Tabela 10- Teor de Ferro de Crisotilas in Natura	55
Tabela 11- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas	56
Tabela 12- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas	57
Tabela 13- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas	58
Tabela 14- Grau de Cristalinidade da Celulose de Pinus e de Eucalipto	59
Tabela 15- Densidade dos Materiais Componentes do Filtro	60
Tabela 16- Porosidade de Filtros de Diferentes Composições Crisotila-Celulose(eucalipto).	62
Tabela 17- Porosidade de Filtros de Diferentes Composições Crisotila-Celulose(pinus).	62

Tabela 18-	Porosidade do Filtro de Crisotila Purificada e de Filtro de Celulose(pinus).	63
Tabela 19-	Permeabilidade de Filtros de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto).	68
Tabela 20-	Permeabilidade de Filtros de Composição Crisotila-Celulose(pinus).	68
Tabela 21-	Vazão dos Filtros de Composição Crisotila-Celulose (eucalipto).	70
Tabela 22-	Vazão dos Filtros de Composição Crisotila-Celulose (pinus).	70
Tabela 23-	Grau de Saturação e Volume Filtrado para Filtros de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto).	72
Tabela 24-	Grau de Saturação e Volume Filtrado para Filtros de Composição Crisotila-Celulose(pinus).	72
Tabela 25-	Grau de Saturação para Filtros de Crisotila Purificada e Filtro de Celulose de Pinus	72
Tabela 26-	Turbidez do Filtrado Obtidos da Filtração da Solução de Partículas de Látex de 6,5 FTU, em Filtros de Composição Crisotila-Celulose(pinus).	75

Título: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILTROS DE PROFUNDIDADE DE CRISOTILAS BRASILEIRAS.

Por: Maria Helena Comerlato

Orientadora: Prof.Dra. Inés Joeques

#### RESUMO

Crisotila é de grande uso na fabricação de filtros de profundidade. A característica principal destes filtros está na combinação de duas propriedades deste material, sua alta área superficial específica e sua carga superficial positiva.

Foram desenvolvidos processos diferentes para a purificação da crisotila tipo 5RL, com o objetivo de eliminação de impurezas e de fibrilização. Tratou-se a crisotila em meio aquoso utilizando-se polifosfato, surfactante catiônico, aniônico e não-iônico, nos processos: agitação em banho termostático ou agitação mecânica ou ultra-som, com subsequente lavagem em peneira Tyler 250. Obteve-se um teor de impurezas de  $(38 \pm 1)\%$  independente do meio aquoso e do processo de fibrilização.

A determinação do teor de ferro nas amostras de crisotila é importante, pois o ferro é tido como contaminante no processo de filtração. Para amostras de crisotila tipo 5RL in natura, obtém-se em média 2,2 mg Fe/g crisotila, e para amostras de crisotila purificada obteve-se em média 1,3 mg Fe/g crisotila.

Os filtros de profundidade que foram desenvolvidos são constituídos de crisotila tipo 5RL purificada e celulose

Variou-se a proporção de crisotila e celulose e o tipo de celulose (pinus ou eucalipto).

A porosidade dos diferentes filtros foi calculada; e obteve-se valores entre 0,75 e 0,81, indicando uma porosidade típica destes meios filtrantes. A permeabilidade foi determinada pela medida do gradiente de pressão de um fluxo de ar através dos filtros. A permeabilidade mostrou certa dependência com o tipo de celulose. Os filtros de composição crisotila-celulose(pinus) apresentaram permeabilidades maiores quando comparadas com as permeabilidades de filtros de composição crisotila-celulose (eucalipto). O grau de saturação dos filtros obtidos foi determinado a partir da filtração de uma solução de azul de metileno. Este ensaio foi aplicado a filtros com variações na composição crisotila-celulose; e os resultados revelam que os filtros de composição crisotila-celulose(eucalipto) são mais eficientes quanto ao número de moles retidos/g crisotila e volume de filtrado da solução de azul de metileno, em comparação com filtros de composição crisotila-celulose(pinus). Os filtros também foram testados quanto à retenção de partículas de látex de poliestireno isodispersas, de diâmetro 0,109  $\mu\text{m}$ ; tipicamente, obteve-se 97% de retenção, após filtração de 50 ml de dispersão aquosa a 6,5 FTU.

## ABSTRACT

Chrysotile asbestos has been used in the manufacture of deep filtration filters since long, owing to its high specific surface area and its positive surface charge. However, as in the case of other natural materials, the performance of the filters depends very strongly on the chrysotile origin. Filters obtained from brazilian asbestos have considerably poorer performance than those imported. This work describes procedures developed to purify, to remove iron compounds, to maximize surface area and saturation of comercial chrysotiles, yielding filters with proper performance.

Comercial chrysotile type 5RL was dispersed in aqueou solutions of cationic, anionic and non-ionic surfactants, and sodium hexamethaphosphate; the dispersions were either shaken in a thermostatic bath, or mechanically agitated, or ultra-sonified, and then washed in tap water over a Tyler 250 sieve. In any case,  $(38 \pm 1)\%$  material was removed.

The average value found for the iron content in the commercial chrysotile 5RL was 2,2 mg Fe /g chrysotile, and in the purified chrysotile was 1.3 mg Fe/g chrysotile.

The deep filters developed are built up of chrysotile type 5RL and cellulose. The ratio chrysotile/cellulose, and the cellulose type (pinus or eucalipt) were varied.

The porosity of the different filters was calculated; values obtained are between 0,75 and 0,81, which are typical values for deep filters. Permeability was determined mesuring the

pressure drop in an air flow through the filters. The values obtained showed a certain dependence on the cellulose type. The filters of composition chrysotile-cellulose(pinus) have higher permeabilities, compared with the permeabilities of the filters of chrysotile-cellulose(eucalipt). Saturation degree was determined by filtration of a methylene blue solution; this essay was applied to filters with variations in the ratio chrysotile-cellulose; the results showed that the filters of chrysotile-cellulose(eucalipt) are more efficient concerning to the retained mol number/g chrysotile and filtrate volume of the methylene blue solution, compared with the filters of composition chrysotile-cellulose (pinus). The filters were also tested for the retention of isodisperse latex particles of polystyrene, 0,109  $\mu\text{m}$  in diameter, typically, 97% retention was found after filtration of 50 ml of a 6,5 FTU dispersion.

## 1- Introdução.

Esta Tese descreve o trabalho desenvolvido para a obtenção e caracterização de filtros de profundidade, à base de amianto/crisotila e celulose.

Filtros deste tipo são muito antigos, como relataremos; entretanto, suas características são extremamente dependentes da matéria-prima, devendo-se modificá-la a fim de satisfazer as exigências do mercado.

A literatura científica apresenta pouquíssimas referências recentes sobre o assunto, de onde se pode imaginar, erroneamente, que o assunto está suficientemente estudado; na realidade, um pequeno número de companhias fabrica estes filtros, sendo mais um caso de reserva de conhecimento do que de esgotamento tecnológico. Outrossim, filtros de profundidade são, hoje, os principais meios de separação usados na preparação de injetáveis tais como vacinas, e na purificação da água usada para soros endovenosos; desta forma podemos dizer que trata-se de produtos estratégicos para o País.

Este trabalho é, s.m.j., o primeiro esforço científico de aproximação ao problema de obtenção de filtros de profundidade no Brasil.

## 1.1- Crisotila

### 1.1.1- Geologia.

A palavra asbestos é um termo genérico que abrange um número de minerais silicatos fibrosos que diferem em composição química. São divididos em 2 grupos minerais <sup>(1)</sup>:

a) Piroxênios - crisotila

b) Anfibólios - crocidolita, amosita, tremolita, actinolita e antofilita.

O tipo de mineral mais importante é a crisotila, representando aproximadamente 90% do total de asbestos comercializado. <sup>(2)</sup>

A crisotila é provavelmente formada pelo resultado de mudanças metamórficas nas rochas ultrabásicas de origem vulcânica. O primeiro estágio envolve a formação da serpentina pela alteração hidrotérmica da rocha original. <sup>(3)</sup> A serpentina fragmenta-se, e ocorre a penetração de água quente nestas fraturas. Essas águas dissolvem este silicato de magnésio hidratado por um considerável período de tempo, seguido de uma gradual queda de temperatura e pressão até que a solução se torna supersaturada. Os cristais fibrosos de silicato de magnésio começam a crescer preenchendo os canais. Estes cristais de asbestos-crisotila, começam seu crescimento nas paredes da fratura e desenvolvem-se rapidamente em direção ao centro. A largura da fratura determina o comprimento máximo da fibra <sup>(4)</sup>.

### 1.1.2- Estrutura Cristalina.

A crisotila é uma forma polimérica do mineral serpentina. É a forma magnésiana trioctaédrica da estrutura cristalina da caulinita. Apesar de ter textura fibrosa, a estrutura cristalina é a de um filossilicato lamelar, como a caulinita. Uma parte da camada estrutural da crisotila é um reticulado planar pseudo-hexagonal formado por tetraédros  $\text{SiO}_4$  ligados. Todos os tetraédros no plano ou folha estão voltados para o mesmo lado e ligados a estes tetraédros está uma folha de brucita  $-\text{Mg}(\text{OH})_2-$  em que, de um lado apenas, duas a cada três hidroxilas estão substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraédros  $\text{SiO}_4$ . A distância perpendicular repetitiva entre as folhas compostas deste tipo é de  $7,3 \text{ \AA}$  aproximadamente. Como 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 a tridimita), há um elevado grau de desemparelhamento ou distorção : isso leva ao encurvamento da camada composta brucita-tridimita, com os componentes tetraédricos do lado de dentro da curvatura <sup>(4)</sup>.

Um grande número de resultados experimentais demonstra a existência de serpentinas com folhas cristalinas curvas, como é mostrado esquematicamente na Figura 1. Essas folhas fecham-se concentricamente dando a fibrila de crisotila, cuja existência foi demonstrada por microscopia eletrônica, pela primeira vez por Turkevich e Hillier <sup>(6)</sup>. A fibrila de crisotila tem uma parede com doze a vinte camadas compostas, de  $7,3 \text{ \AA}$  de

espessura cada uma ; o diâmetro médio externo das fibrilas é da ordem de  $250 \text{ \AA}$  e o interno de  $100 \text{ \AA}$  , medidos por microscopia eletrônica.

As fibrilas de crisotila são definitivamente cilíndricas e aparecem como um emparelhado de cilíndricos concêntricos . Yada<sup>(7)</sup> mostra que a maioria das fibras têm uma forma cilíndrica oca.

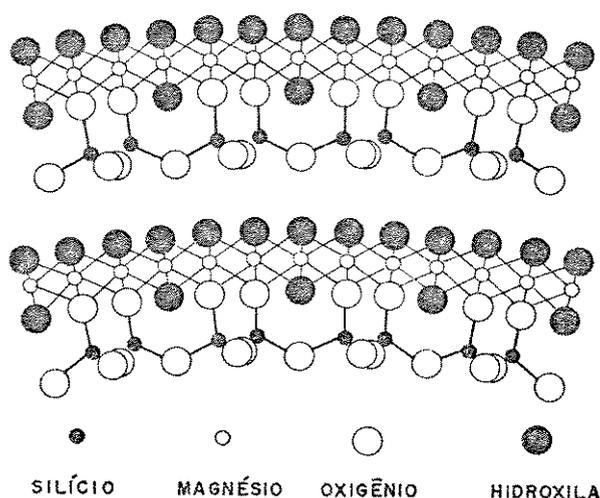


Figura 1- Esquema de uma Parte das Camadas Curvas da Parede de uma Fibrila de Crisotila<sup>(5)</sup>.

### 1.1.3- Composição Química e Propriedades.

Crisotila é um mineral do grupo das serpentinas, de forma fibrosa, é um silicato de magnésio hidratado que têm a fórmula química  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>(2,8)</sup>.

A composição química das crisotilas disponíveis comercialmente, de várias localidades, é mostrada na Tabela 1. As

impurezas que estão presentes devem fazer parte da estrutura cristalina ou são devidas à associação de minerais. A impureza mais comum é o ferro. Este pode estar na forma de íons ferrosos ( $Fe^{+2}$ ) ou íons férricos ( $Fe^{+3}$ ). Outra impureza comum na crisotila é o alumínio. Em menor quantidade, são encontrados também associados com a crisotila, cálcio, cromo, níquel, manganês, sódio e potássio.

Tabela 1- Composição Química de Crisotilas.

	crisotilas			
	Mina Jeffrey Quebec	New Idria Califórnia	Africa Transvaal	Rússia
SiO <sub>2</sub>	44,1	38,4	41,83	42,09
MgO	41,6	39,9	41,39	41,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	1,1	1,29	4,01
FeO	0,80	2,4	0,08	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,44	0,30	0,79
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,019	0,31	-	-
NiO	0,010	0,18	-	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,03	0,10	0,04	-
CaO	0,04	0,96	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,05	0,02	-
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,04	-	-
K <sub>2</sub> O	0,04	0,04	-	-
H <sub>2</sub> O	13,2	14,0	13,66	12,9

Composição teórica da crisotila: 43,4% SiO<sub>2</sub>, 43,5% MgO, 13,1% H<sub>2</sub>O.

Visto que o alumínio pode assumir coordenação tetraédrica ou octaédrica, pode ser substituído nas camadas de sílica ou brucita. É geralmente suposto que o  $Fe^{+3}$  pode estar substituindo o silício nas folhas de sílica, e o  $Fe^{+2}$  pode estar substituindo o magnésio na camada de brucita<sup>(3,8)</sup>.

A Tabela 2 apresenta dados gerais sobre as fibras de crisotila.

#### 1.1.4- Características da Superfície da Fibra.

As características superficiais dos minerais asbestiformes são muito importantes, devido aos seus usos comerciais e suas interações com o meio a que são expostos. A maioria dos estudos encontrados na literatura se refere à crisotila, enquanto que aos minerais amfibólicos asbestiformes é dada uma menor atenção.

Tabela 2- Características do Amianto Crisotila<sup>(9)</sup>.

Estrutura	Veios cross ou slip no serpentinito
Composição	Silicatos hidratados de magnésio
Fórmula Química	$3MgO.2SiO.2H_2O$
Habitus	Fibroso asbestiforme
Sistema cristalino	Monoclínico
Cor	Branco, esverdeado, cinza amarelado
Brilho	Sedoso
Densidade	2,4 a 2,6 (g/cm <sup>3</sup> )
Clivagem	010 perfeita
Índice de refração	1,50 a 1,55
Flexibilidade	Elevada
Comprimento	Desde muito curta até aproxim. 5 cm
Tensão à tração	Alta, aproxim. 5841 Kgf/cm <sup>2</sup>
Resist. a alc. e ácidos	Baixa
Conteúdo magnético	0 a 5,2
Impurezas	Ferro, cromo, níquel, cádmio.
Resist. ao calor	Boa, friável a altas temperaturas.

A superfície externa das fibras de crisotila consiste de hidróxido de magnésio e, portanto, não é surpreendente que as

fibras se comportem em alguns aspectos como se fossem de hidróxido de magnésio apenas. Um exemplo de comportamento da crisotila semelhante ao do hidróxido de magnésio é mostrado no trabalho de Pundsack<sup>(10)</sup>. Ele determinou que o pH de suspensões de crisotila em água destilada, livre de dióxido de carbono, é 10,33, que é comparado com o valor de 10,37 obtido para uma suspensão de hidróxido de magnésio sobre as mesmas condições. Pundsack e Reimschuessel<sup>(11)</sup> determinaram os valores do produto de solubilidade para várias fibras de crisotila, encontrando de  $1,0 \times 10^{-12}$  a  $3 \times 10^{-12}$ ; o valor para o hidróxido de magnésio<sup>(12)</sup> é de  $1,9 \times 10^{-12}$ .

O comportamento eletrocinético da crisotila é também determinado pela presença de  $Mg(OH)_2$  na parte externa das fibras. Estudos do efeito do pH na carga superficial, ou potencial zeta, de minerais asbestos, foram realizados por Martinez e Zucker<sup>(13)</sup> pelo método de potencial de fluxo. A Figura 2 mostra a curva completa de pH versus potencial zeta obtida por estes autores. Os pontos isoelétricos (potenciais eletrocinéticos iguais a zero) ocorreram em pH de 11,8 para a crisotila e 9,6 para a lizardita (mineral serpentino). Atribuíram o aumento no potencial obtido, na faixa de pH 3 a 7, à remoção de grupos hidroxila da superfície, resultando na exposição de íons magnésio. Em pH inferior a 3, os íons magnésio são removidos e a sílica é exposta na superfície, decrescendo o potencial zeta.

Por outro lado, Schiller e colaboradores<sup>(14)</sup> obtiveram dados sobre as propriedades superficial de amfibólios. Seus resultados indicam que partículas de amfibólios exibem uma

carga líquida superficial negativa, e possuem as extremidades carregadas positivamente e as superfícies laterais carregadas negativamente.

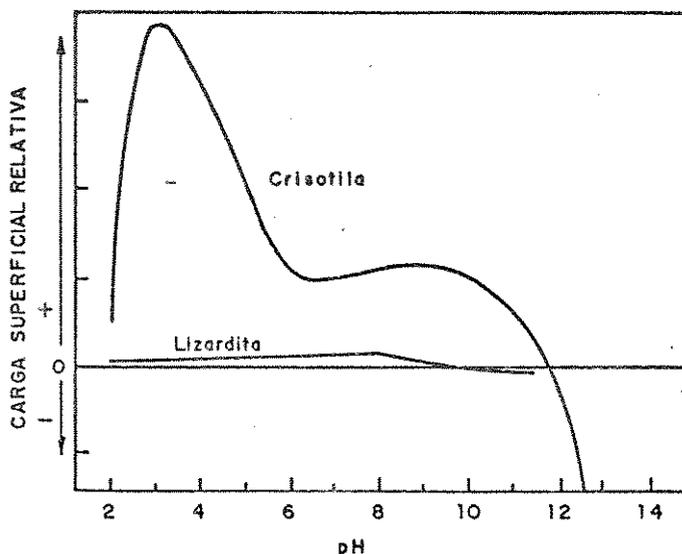


Figura 2- Carga superficial de minerais serpentinos <sup>(19)</sup>

Como a maioria dos materiais tem carga superficial negativa em sistemas aquosos, crisotila, por ter carga superficial positiva, pode atrair ou ser atraída em relação à maioria dos materiais dispersos. Esta característica é importante para suas aplicações comerciais.

A área superficial específica de asbestos crisotila varia consideravelmente com as condições físicas da fibra, quando determinada por medidas de adsorção de gás. Pundsack<sup>(40)</sup> observou que a área superficial da crisotila é afetada grandemente pelo grau de abertura das fibras. Fibras retiradas com pinça de um bloco de fibras, apresentam uma área superficial de 4 a 12 m<sup>2</sup>/g, dependendo do grau de individualização das fibras. Quando as fibras são abertas num moinho Wiley, o produto possui área

superficial maior que  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ . A área superficial das crisotilas varia também com a temperatura de ativação<sup>(15)</sup>. Naumann e Drescher<sup>(16)</sup> estudaram também as áreas superficiais de várias crisotilas, encontrando uma considerável variação na área superficial com o grau de abertura das fibras. Em recente trabalho<sup>(17)</sup>, também foi encontrado uma variação na área superficial da crisotila com o grau de abertura das fibras, utilizando-se diferentes processos de fibrilização. A fibrilização foi conseguida mecânica e quimicamente: por exemplo, suspensões de crisotila purificada e ultra-sonificadas na presença de tampão acético-acetato, a  $\text{pH} = 4,7$ , por 30 minutos a 250 kHz, revelam que o grau de fibrilização induzido é alto. A área superficial específica das amostras de crisotila foi estimada através de isotermas de adsorção de azul de metileno e observa-se que o aumento de área superficial entre crisotila "in natura" e crisotila tratada é de aproximadamente 270%.

#### 1.1.5- Industrialização e Comercialização de Crisotila

O processamento do amianto se dá pela separação física das fibras minerais de sua rocha hospedeira, tentando-se manter o comprimento natural das fibras e classificando-as segundo seu comprimento em classes pré-determinadas. Durante o processamento, tenta-se eliminar o máximo possível da poeira de rocha aderida às fibras e controlar o grau de abertura das mesmas.

Não existe uma classificação universal para os

amiantos, mas sim classificações particulares dos países produtores; entretanto, todas essas classificações, apesar de não terem equivalência, seguem fundamentalmente o mesmo princípio básico, isto é, os amiantos são classificados em tipos segundo as dimensões das fibras constituintes, determinadas por meio de análise granulométrica em peneiras vibratórias. A diferença entre as diversas classificações reside no número de peneiras e nas respectivas aberturas utilizadas nesse ensaio, no tempo de duração do ensaio e no peso da amostra utilizada. Como primeiro e mais importante critério tem-se a classificação canadense, que é feita para amianto já industrializado e é baseada no ensaio granulométrico realizado na máquina de ensaio padrão Quebec<sup>(4)</sup>.

A máquina Quebec consiste de 3 peneiras de aberturas de 1/2 polegada, 4 mesh e 10 mesh, e um fundo para coleta do material mais fino. Por exemplo, para definir uma amostra de crisotila tipo 5R, obtém-se uma sequência de quatro números correspondentes às massas das frações retidas nas 3 peneiras e no fundo, cujo peso total é estipulado em 16 onças (28,35 g). Assim, a fibra de crisotila tipo 5R, é designada pela sequência 0,0-0,0-10,0-6,0 que representa um ensaio onde 10 onças de fibra ficarão retidas na terceira peneira (10 mesh) e 6,0 onças de fibra ficarão no fundo.

A classificação do amianto brasileiro SAMA, tipo crisotila, é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Classificação do Amianto Brasileiro SAMA,  
tipo Crisotila (4).

amianto SAMA crisotila tipos	Ensaio Quebec *	massa %
CB-3F	10,5/3,9/1,3/0,3	65,6/24,4/8,1/1,9
CB-3K	7/7/1,5/0,5	43,8/43,8/9,4/3,0
CB-4K	0/4/9/3	0/25/56,2/18,8
CB-4T	0/2/10/4	0/12,5/62,5/25
CB-4Z	0/1,5/9,5/5	0/9,4/59,4/31,3
CB-5K	0/0/12/4	0/0/75/25
CB-5R	0/0/10/6	0/0/62,5/37,5
CB-6D	0/0/7/9	0/0/43,7/56,3
CB-7F	0/0/4/12	0/0/25/75
CB-7M	0/0/1/15	0/0/6,2/93,8
CB-7R	0/0/0/16	0/0/0/100
CB-7T	0/0/0/16	0/0/0/100

\* massa ensaiada = 16 onças.

O número de produtos industriais, em que o asbesto participa como componente principal ou secundário, é superior a 2000, sendo cada aplicação bastante ligada ao comprimento das fibras. Assim, as fibras processadas são agrupadas segundo seu comprimento<sup>(19)</sup>:

- As fibras longas dos grupos 1,2 e 3, são empregadas para produtos têxteis, como tecidos, fitas, cordas, feltros; o principal produto são têxteis a prova de fogo. Os tecidos de amianto são largamente utilizados na confecção de gaxetas, vestimentas de segurança, lonas de freio, embreagens, filtros, cortinas para teatro, mantas isolantes.

- As fibras curtas, grupo 4, e com certas ressalvas, os grupos 5 e 6, são largamente empregadas no fabrico de produtos de

cimento-amianto, placas planas, chapas onduladas, calhas, tubulações de água e esgoto, caixas de água, eletrodutos e moldados diversos. As fibras pertencentes ao grupo 5, são as mais usadas na fabricação de papéis, papelões e placas. Tais peças têm aplicações no isolamento (térmico, elétrico e acústico), juntas de vedação, revestimentos de muflas. As fibras pertencentes ao grupo 6 são usadas para o fabrico de materiais moldados de fricção, como sapatas e pastilhas de freio, discos de fricção.

- As fibras do grupo 7 encontram emprego em certos papéis e papelões, cimento, adesivos, colas, misturas plásticas para fins diversos, pinturas.

O Anuário Estatístico do Brasil 1987/1988<sup>(19)</sup> apresenta a produção de amianto de 1984-1986, mostrado na Tabela 4.

Tabela 4- Produção de Amianto no Brasil de 1984-1986<sup>(19)</sup>.

Produção					
Quantidade (t)					
Bruta			Beneficiada		
1984	1985	1986	1984	1985	1986
1.899.326	2.254.922	2.254.922	133.788	165.446	205.806

Fonte- Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral.

O Anuário Mineral Brasileiro - 1987<sup>(20)</sup>, informa também a importação de placas-filtros para fabricação de vacinas contra febre aftosa, estes dados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Importação de Placas e Filtros<sup>(20)</sup>.

Importação (t)		
1984	1985	1986
47	40	42

Fonte: CIEF-MF

De particular interesse, tanto para produtores quanto para usuários de fibras de asbestos, tem sido o problema potencial à saúde alegadamente associado à exposição ao asbestos.

Há muitas afirmações conflitantes sobre os efeitos de asbestos para a saúde, e também sobre a validade de tais afirmações. Algumas áreas de consenso são relatadas<sup>(18)</sup>:

1) Prolongada exposição ocupacional em concentrações altas de pó de asbestos, na ausência de um plano de proteção pessoal, pode aumentar as chances de uma pessoa contrair um tipo de pneumoconiose chamada asbestose.

2) Exposição ao asbestos deve aumentar as chances de contrair um tipo muito raro de câncer chamado mesotelioma.

3) Trabalhadores expostos a altas concentrações de pó de asbestos sem proteção respiratória, e que são fumantes, têm grande chance

de contrair câncer no pulmão.

Não há consenso sobre o limite de exposição permissível ( LEP ) ou sobre o método de medição dos níveis de exposição. A "Ocupacional Safety and Health Administration" (OSHA) do "U.S. Department of Labor" usa um filtro membrana e microscopia; a norma de limite de exposição permissível é 2 fibras com um aspecto (comprimento x largura) na razão de 3:1 ou maiores, e maiores do que 5 micrometros em comprimento por mililitros de ar. O método usado pela "Mine Safety and Health Administration" (MSHA) aproxima-se do método utilizado pela OSHA e usa o nível de exposição de 2 fibras <sup>(18)</sup>.

No Registro Federal de 10 de abril de 1984 , a OSHA publicou proposta de revisão da norma para exposição ocupacional para asbestos. O texto da proposta é : (1) especifica duas alternativas de limites de exposição permissíveis (LEP) , 0,2 fibras/cm<sup>3</sup> e 0,5 fibras/cm<sup>3</sup>; (2) requer um programa de informações e instruções para funcionários; e (3) requer a exposição de avisos advertindo, em cada local, onde os limites de exposição permissíveis estão excedidos <sup>(21)</sup>.

## 1.2- Celulose.

### 1.2.1- Classificação das Fibras <sup>(22)</sup>.

As fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertencem ao reino vegetal.

As matérias-primas empregadas para a produção de pastas celulósicas se enquadram, normalmente, na divisão Spermatophyta, a qual por sua vez, pode ser subdividida em:

Gymnospermae, ex : pinus e araucária.

Angiospermae : monocotiledónea, ex : bambu e bagaço de cana.

: dicotiledónea, ex : eucalipto, gmelina e algodão.

O grupo das dicotiledóneas arbóreas (Angiospermae) e das coníferas (Gymnospermae), são também conhecidas por folhosas (porosas, duras ou "hardwood") e resinosas (não porosas, moles ou "softwood")<sup>(23)</sup>.

Basicamente, os vegetais da divisão Spermatophyta são constituídos, por quatro componentes : celulose, hemicelulose, lignina e materiais estranhos. A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

#### 1.2.2- Estrutura Química da Celulose.

Celulose é um polímero polidisperso de alto peso molecular formado de cadeias longas de unidades D-glucose unidas pelas ligações  $\beta$ -1,4 - glucosídico. Existe a possibilidade de que

pequenas porcentagens de acoplamentos ocorram além de  $\beta$ -1.4. E com isto a formação de pequenas quantidades de outros açúcares não é excluída. Esta estrutura da celulose é baseada nos seguintes fatos: análise de combustão mostra uma composição elementar de  $C_6H_{10}O_5$  e a hidrólise produz no mínimo 95% de glucose. Rotação ótica e cinética da hidrólise ácida indicam que no mínimo 99,9% das ligações são de configuração beta. A formação de vários derivados da celulose demonstra que três grupos hidroxila estão livres e sofrem substituição. Além disso, análise de derivados da celulose mostram que 2 grupos hidroxila são secundários e um grupo hidroxila é primário. A natureza insolúvel, o alto grau de associação através das ligações de hidrogênio, a velocidade de hidrólise, e muitas das propriedades físicas e mecânicas da celulose são facilmente entendidas usando sua representação estrutural<sup>(24)</sup>, que é mostrada na Figura 3.

Na molécula de celulose, cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, que estão nas posições 2,3 e 6, sendo as posições 1 e 4 usadas para ligarem as glucoses entre si através de ligação  $\beta$ , dando origem a um polímero linear. As ligações  $\beta$  da celulose distinguem-na do modelo linear do amido, que é um polímero de unidades  $\alpha$ -D- anidrogucose ligadas pelos carbonos 1 e 4. Além disto, a configuração  $\beta$  permite a formação de moléculas de cadeias lineares, capazes de orientarem-se em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência<sup>(25)</sup>. O importante nessa estrutura é a forte tendência das cadeias

individuais de celulose formarem feixes de ordem cristalina unidos por ligações de hidrogênio.

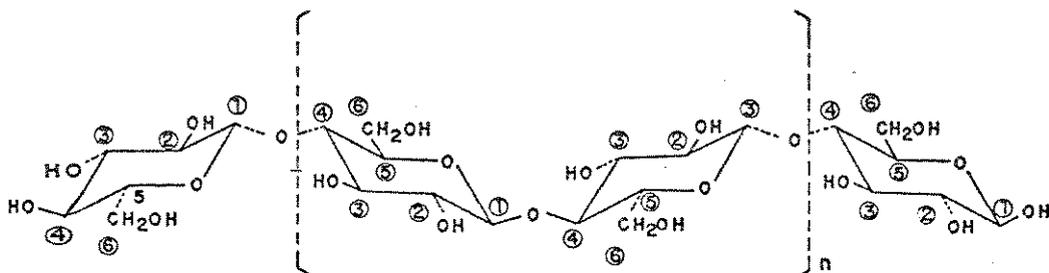


Figura 3- Representação Estrutural da Molécula de Celulose<sup>(24)</sup>.

### 1.2.3- Estrutura Física da Fibra de Celulose.

A estrutura da fibra é completamente diferente para cada tipo de celulose. As fibras "softwood" ( as espécies coníferas, ex: pinus ) são longas (3-4 mm) e são relativamente uniformes ao longo do seu comprimento. Ao contrário, as fibras "hardwood" (ex: eucalipto ), são curtas (0,7-2 mm)<sup>(25)</sup>.

A tendência das cadeias de celulose a formar pontes de hidrogênio é responsável pelo arranjo molecular característico das fibras vegetais. Essas cadeias moleculares estão alinhadas formando microfibrilas, que formam fibrilas de 4 nm de largura, 3 nm de espessura e 10 nm de comprimento, que por sua vez se ordenam para formar as fibras. A análise das fibras através de raios-X,

mostra serem constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas); estas regiões não possuem fronteiras bem definidas. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas <sup>(27,28,29)</sup>. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, e ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem também maior flexibilidade <sup>(27)</sup>.

### 1.3- Filtração.

#### 1.3.1- Definição.

A filtração é uma das aplicações mais comuns no escoamento de fluidos através de leitos compactos. A operação industrial é exatamente análoga às filtrações efetuadas no laboratório químico, usando papel de filtro e funil, diferindo somente no volume de material operado e na necessidade de ser efetuada a baixo custo. O objetivo da operação é a separação de um sólido do fluido. A separação se realiza pela passagem forçada do fluido através de um meio poroso <sup>(30)</sup>.

### 1.3.2- Processos de Filtração.

Os processos de filtração podem ser separados em três grandes categorias, as quais devem ser definidas separadamente. Estas três categorias são: torta de filtração, filtração de profundidade, e filtração na superfície<sup>(31)</sup>.

Filtros que acumulam apreciável quantidade de sólidos na superfície do meio filtrante são chamados filtros torta. Neste processo, depois do primeiro instante da filtração, a torta acumulada torna-se o verdadeiro meio filtrante, e a filtração procede de acordo com o tipo de torta formada<sup>(32)</sup>.

A torta de filtração é formada quando um líquido contendo partículas sólidas é forçado através de um meio filtrante poroso, aberto o suficiente para permitir a passagem do líquido, mas compacto o bastante para reter as partículas sólidas. À medida que o líquido é forçado através do meio filtrante, os sólidos retidos formam o filtro espesso, chamado torta. A torta formada deve ser porosa o suficiente para permitir uma velocidade de fluxo adequada no processo de filtração.

Filtração na superfície é essencialmente um processo de peneiramento, onde as partículas sólidas são bloqueadas pelo meio filtrante, dependendo do tamanho do poro. Este processo difere da torta de filtração na medida em que a velocidade de fluxo decresce devido ao entupimento dos poros do meio filtrante, Neste processo, o meio filtrante torna-se completamente obstruído

antes de se obter uma torta de espessura significativa.

Na filtração de profundidade, o líquido contendo partículas sólidas é forçado através de um leito de material poroso. As partículas sólidas são presas entre os interstícios do leito. Como exemplo de leito de profundidade, de material granular, cita-se areia.

Filtração em leito de profundidade nunca é uma operação em estado estacionário, pois o progressivo acúmulo de partículas depositadas muda a natureza do meio filtrante e a estrutura do poro. Desta forma, a eficiência de filtração muda, e se a pressão é mantida constante, a velocidade de fluxo decresce. A filtração é interrompida quando o leito está exaurido, isto ocorre quando a eficiência de filtração diminui abaixo do valor limite ou a resistência de fluxo excede este valor. Idealmente, estes dois limites ocorreriam ao mesmo tempo<sup>(33)</sup>.

### 1.3.3- Mecanismos de Filtração.

A filtração de partículas contidas em líquidos pode ser ilustrada através dos 3 mecanismos apresentados na Figura 4:

Estes 3 mecanismos podem ser definidos como<sup>(34)</sup>:

- a) Filtração na superfície do filtro: as partículas a serem filtradas são maiores que o tamanho dos poros do filtro.
- b) Filtração de profundidade: não necessariamente o tamanho de

poros do filtro é menor do que o tamanho das partículas a serem filtradas.

c) Filtração adsortiva: o tamanho dos poros do filtro é maior que o tamanho das partículas a serem removidas.



Figura 4- Mecanismos de Filtração <sup>(34)</sup>.

Em geral, os 3 mecanismos operam em qualquer processo de filtração. Entretanto, a contribuição de cada um destes mecanismos, em cada processo, pode ser controlada através da escolha do tamanho do poro do filtro versus o tamanho das partículas. Em particular, um ensaio apropriado para medir a contribuição adsorptiva é filtrar suspensões de partículas menores que o tamanho do poro do filtro, onde a filtração na superfície e filtração de profundidade não ocorrem <sup>(35)</sup>.

Na filtração de profundidade, o processo de separação ocorre dentro da estrutura do meio filtrante. Se este meio é considerado como um amontoado de canais tortuosos, a filtração das partículas deve ocorrer após seu impacto nas paredes dos canais e sua retenção por alguma força. À medida que as

partículas são depositadas no filtro, sua retentividade torna-se maior no lado superior. Assim, uma vida média maior é conseguida quando os filtros são construídos com graduação de porosidade através do meio, estando os poros menores no lado inferior do filtro. Devido ao baixo teor de sólidos que podem ser tolerados antes de ocorrer o bloqueio dos poros, estes filtros são úteis somente para a remoção de pequenas quantidades de sólidos<sup>(36)</sup>.

Os filtros de profundidade podem ser de material granular (areia, carvão ativo, perlita), fibrilar (asbestos, celulose, fibras sintéticas) ou misto.

#### 1.3.4- Mecanismos de Captura de Partículas em Filtros de Profundidade.

Um pré-requisito de qualquer teoria de captura de partículas, é uma descrição do campo de fluxo do fluido na proximidade da fibra ou grânulo. O fluxo que é complexo num filtro real, pode ser representado por um modelo simplificado. O modelo mais simples considera apenas uma fibra isolada, localizada em posição normal ao fluxo, desconsiderando o efeito das outras fibras em relação a este fluxo. Nas teorias de campo de fluxo de fluidos nas proximidades de fibras isoladas, o efeito de interferência entre as fibras é normalmente levado em consideração usando o "diâmetro efetivo de fibra", que é determinado por

medidas de queda de pressão<sup>(97)</sup>.

Os mecanismos de captura de partículas em filtros de profundidade que podem ser entendidos à luz dessas teorias são: intercepção, inércia, difusão, sedimentação e efeitos hidrodinâmicos<sup>(98,99)</sup>, e são apresentados na Figura 5. Estes mecanismos são chamados "físicos", em contraposição aos chamados "químicos", nos quais se incluem todos os tipos de processos adsortivos de retenção.

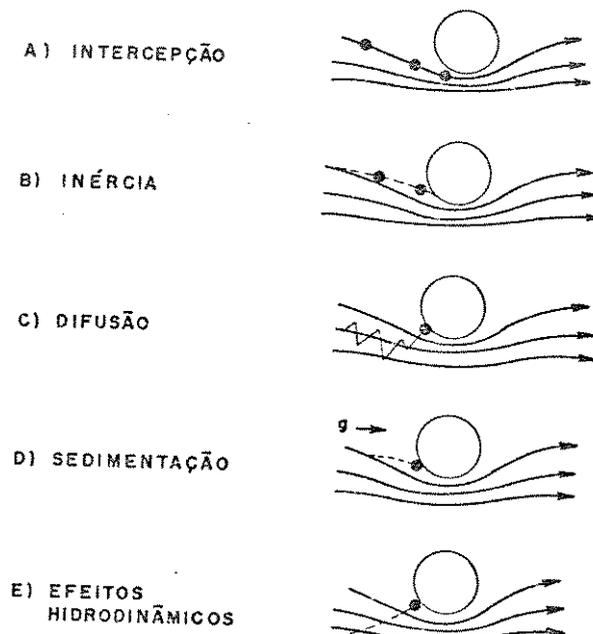


Figura 5- Modos de Captura de Partículas de Filtração em Leito de Profundidade<sup>(98)</sup>.

a) Intercepção:

Na ausência de quaisquer forças, as partículas se moveriam com as linhas de fluxo do fluido, através do leito.

Neste caso as partículas maiores do que os poros do meio filtrante são retidas por um efeito similar ao peneiramento.

b) Inércia.

Se a partícula tem densidade maior que a densidade do líquido no qual está suspensa, sofre forças inerciais, cruzando as linhas de fluxo do fluido no momento em que estas linhas divergem. Davies<sup>(40)</sup> mostrou que o efeito inercial é proporcional ao número de Stokes:

$$St = \frac{(\rho_s - \rho_f) d_p^2 \bar{u}}{18 \mu d_m}$$

onde:  $\bar{u}$  = velocidade média do fluido através do poro.

$d_p$  = diâmetro da partícula

$d_m$  = diâmetro da partícula do meio filtrante

$\rho_s$  = densidade do sólido

$\rho_f$  = densidade do líquido

$\mu$  = viscosidade do líquido.

Quanto maior o número de Stokes maior é o efeito das forças inerciais na partícula. Trabalhos experimentais de Harrop e Stenhouse<sup>(37)</sup>, sobre a captura de partículas por fibras, em filtros de gases, apresentam dados de variação da eficiência de captura em relação ao número de Stokes.

c) Difusão.

Pequenas partículas suspensas sofrem um movimento difusional aleatório devido à transferência de energia colisional pelas moléculas suspensas no fluido. O coeficiente de difusão  $D$ , associado com esta difusão Browniana, é dado por:

$$D = \frac{k T}{3 \pi \mu dp}$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. A difusão Browniana é significativa para suspensões aquosas, a temperatura ambiente, de partículas com diâmetros de  $1 \mu\text{m}$  ou menores.

d) Sedimentação.

A velocidade de sedimentação gravitacional de partículas de diâmetros entre  $2$  e  $10 \mu\text{m}$  foi mostrada por Ison e Ives<sup>(41)</sup>, devido à sua importância em filtrações rápidas. A magnitude deste efeito depende da velocidade de sedimentação de Stokes:

$$S = \frac{(\rho_s - \rho_f) dp^2 g}{18 \mu \bar{u}}$$

onde  $S$  é o coeficiente de sedimentação e  $g$  a força gravitacional.

### E) Ação hidrodinâmica.

Quando partículas estão suspensas num líquido no qual existe um gradiente de cisalhamento, estas experimentam forças que as levam a cruzar as linhas de fluxo do fluido.

Os mecanismos de filtração, impacto inercial, ação hidrodinâmica e sedimentação são intensificados com o aumento do tamanho das partículas, e como a difusão é intensificada com o decréscimo do tamanho das partículas, deve-se esperar, portanto, que para partículas de tamanho intermediário a eficiência do mecanismo de captura por difusão é maior, e para os outros mecanismos ocorre redução na eficiência de captura<sup>(38)</sup>.

Os mecanismos de retenção, por si só, não explicam a eficiência dos filtros de profundidade. Nestes filtros, os processos adsortivos de retenção são importantes<sup>(42)</sup>.

Vários pesquisadores<sup>(43,44,45)</sup> estudaram a filtração adsortiva, concluindo que forças de van der Waals e forças de dupla camada elétrica são os principais fatores de aderência em filtros. As forças de van der Waals, atrativas, provocam adesão das partículas ao meio filtrante, a não ser que forças repulsivas de longo alcance da dupla camada elétrica impeçam isto. As forças de dupla camada elétrica são atrativas se as superfícies têm carga de sinal oposto e são repulsivas se as superfícies têm carga de mesmo sinal.

A Figura 6 mostra o diagrama de energia potencial

para a aproximação de uma partícula carregada negativamente a uma superfície carregada positivamente. Ambas, forças de van der Waals e dupla camada elétrica são atrativas em qualquer distância e elas tornam-se fortes a distâncias pequenas.

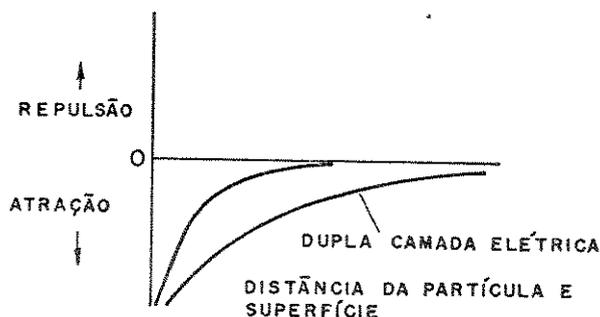


Figura 6- Diagrama de Energia Potencial<sup>(34)</sup> para a Aproximação de Duas Partículas de Carga Superficial Oposta.

A Figura 7 mostra a curva de energia potencial para a aproximação de uma partícula carregada negativamente a uma superfície carregada negativamente. As forças atrativas de van der Waals dominam em distâncias muito pequenas entre partícula e superfície. As partículas não podem aproximar-se o bastante para aderir à superfície devido as forças repulsivas de longo alcance da dupla camada elétrica.

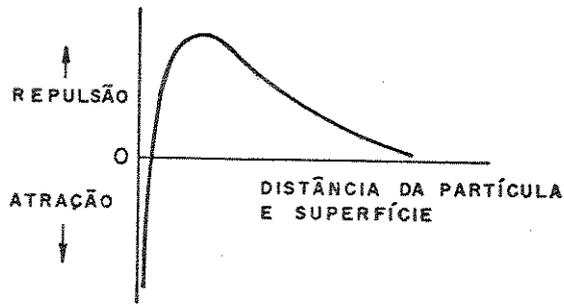


Figura 7- Diagrama de Energia Potencial<sup>(34)</sup> para a Aproximação de Duas Partículas de Carga Superficial de mesmo sinal.

Não é possível medir diretamente a carga líquida da superfície de uma partícula; potenciais zeta podem geralmente ser calculados por medidas de mobilidade eletroforéticas ou potenciais de fluxo.

Para quantificar as forças adsortivas de filtros, Knight e Ostreicher<sup>(46)</sup> em seu trabalho decidiram ignorar o potencial zeta, como um parâmetro, e trabalharam diretamente com "potencial de fluxo normalizado", determinando a eficiência de diferentes tipos de filtros na fabricação de soluções de partículas monodispersas. Também, Wnek<sup>(47)</sup> apresenta um modelo simples para explicar o mecanismo eletrocinético de filtração: se o meio filtrante e as partículas são de carga oposta, a atração eletrocinética depositará as partículas no leito; o acúmulo de partículas diminui a carga superficial do meio filtrante, diminuindo sua capacidade de filtração; quando o filtro está

completamente saturado, a retenção eletrocinética acaba e as partículas carregadas passam através dele.

#### 1.4- Tipos de Meios Filtrantes de Profundidade.

##### 1.4.1- Filtros de Asbestos-Celulose.

A importância do asbestos na indústria moderna cresce a partir da metade do século XIX, quando a sua exploração em grande escala começou na Itália. Os irmãos alemães Seitz desenvolveram os primeiros filtros de asbestos em 1880, e fundaram uma firma, com o mesmo nome, que continua em posição no mercado até hoje<sup>(48)</sup>.

Os filtros-prensa foram desenvolvidos em 1913, sendo o meio filtrante constituído de asbestos, capaz de remover completamente bactérias e microorganismos de líquidos, até que em 1923 o primeiro filtro EK (Entkeimung-sterilising) contendo uma mistura de celulose e fibras de crisotila apareceu no mercado<sup>(49)</sup>.

Diversos filtros de asbestos e celulose são comercializados, hoje.

1) Discos: tipo discos da Seitz<sup>(50)</sup>, é comercializado com três porosidades: EK, com tamanho de poro  $< 0,1 \mu\text{m}$ , é usado para a preparação de soluções estéreis de antibióticos e soros; K<sub>1</sub> com tamanho de poro de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ , e K<sub>2</sub> tamanho de poro de

de aproximadamente 5 $\mu$ m são utilizados para a clarificação de líquidos, tais como água, óleo, soluções farmacêuticas e químicas.

2) Filtros placas<sup>(49)</sup>: são relativamente espessos (2 - 6 mm). Outros componentes podem ser incluídos, tais como diatomáceas (para aumentar a permeabilidade), terras Fuller's, carvão ativo, polivinilpirrolidona. São largamente utilizados em clarificação, abrilhantamento e esterilização de líquidos, particularmente em indústrias de bebidas e farmacêuticas. Estes filtros são instalados em uma forma especial de filtro-prensa. Devido às áreas de aplicação, a pureza química do filtro é geralmente muito crítica, exigindo grande cuidado durante a manufatura para assegurar que ferro e outras impurezas do asbestos "in natura" não estejam presentes no produto final.

Filtros utilizados para clarificação fina e esterilização são manufaturados de forma a apresentar um potencial superficial positivo, para aumentar a eficiência de captura de partículas submicrométricas carregadas negativamente<sup>(48)</sup>.

O mineral asbestos "in natura" contém impurezas que podem ser solúveis sob certas circunstâncias; as impurezas significantes na indústria de bebidas são magnésio, cálcio e ferro. Os filtros são avaliados de acordo com sua pureza, e são classificados como filtros de grau normal e grau de alta pureza<sup>(46)</sup>. Um exemplo das variações possíveis destes filtros é mostrado na Tabela 6; a Tabela 7 mostra dados característicos de velocidade de fluxo por unidade de área e também volume total de

filtrado.

Tabela 6- Características Físicas de Filtros da "Main Carlson Ford"<sup>(46)</sup>.

classificação geral	grau	espessura (mm)	permeabilidade (darcy)	
esterilização	PYR	3,3-3,7	0,00697	0,00852
	EKS 2	3,0-3,4	0,00744	0,00899
	EKS	3,0-3,4	0,00713	0,00883
	EK	3,4-3,8	0,01116	0,0136
	S10	3,3-3,7	0,01069	0,01302
clarificação fina	S9	3,3-3,7	0,02433	0,02976
	8	2,9-3,3	0,03441	0,04169
	7	2,6-3,0	0,03131	0,03928
	7A	2,7-3,1	0,03177	0,03875
	6	2,8-3,2	0,05812	0,07114
	6A	3,3-3,7	0,08137	0,1024
	HP 6B	3,3-3,7	0,05874	0,07192
clarificação grosseira	5	2,9-3,3	0,08773	0,1072
	5A	2,8-3,2	0,3278	0,4006
	4	3,3-3,7	0,1219	0,1491
	3	3,2-3,6	0,5133	0,6274
	2	3,5-3,9	0,8900	1,0878
	2A	3,3-3,7	0,3376	0,4126
	1	2,8-3,2	1,3950	1,705
	1A	3,3-3,7	1,6290	1,9762
	0	3,3-3,7	1,6290	1,9762
	0A	1,3-1,7	0,6959	0,8509

Tabela 7- Velocidade de Fluxo através de Filtros, com Pressão de 10 psi. (46).

classificação geral	grau	l/h m <sup>2</sup>
esterilização	PYR	850
	EKS 2	560
	EKS	750
	EK	1100
	S10	1400
	S9	2150
clarificação fina	8	2200
	7	2500
	7A	2900
	6	3400
	6A	3400
	HP6B	2400
	5	3750
5A	5000	
clarificação grosseira	4	4600
	3	6000
	2	6600
	2A	5600
	1	8000
	1A	8000
	0	8000
0A	8500	

#### 1.4.2- Outros Meios Filtrantes.

Filtros constituídos de celulose-diatomáceas<sup>(48)</sup>, são filtros de profundidade com espessura de 3 a 5 mm. Filtros para filtração grosseira tem fibras de celulose e diatomáceas uniformemente distribuídos. Filtros de grau fino e esterilizantes

tem uma estrutura aberta na superfície, e tornam-se progressivamente mais compactos em direção ao lado oposto do filtro, sendo a base do filtro uma matriz impermeável de diatomáceas e fibras de celulose. Esta estrutura proporciona alta estabilidade mecânica durante o manuseio e o uso, e as técnicas de produção e processos de controle de qualidade asseguram que cada grau de classificação particular de cada tipo de filtro seja reprodutível.

Materiais tais como areia, perlita e diatomáceas exibem um potencial zeta negativo. Conseqüentemente, quando estes materiais são usados para a filtração de pequenas partículas, a remoção não ocorre pela captura eletrocinética porque a maioria dos sólidos suspensos são também carregados negativamente. Assim, seu modo de ação na filtração é pelo mecanismo de peneiramento e sua eficiência nunca chega a ser comparável à obtida quando se utilizam materiais carregados positivamente, tais como as fibrilas de crisotila. Entretanto, a carga superficial ou potencial zeta desses materiais pode ser modificada por meios químicos<sup>(42)</sup>.

Um interessante tipo de filtros placas é o desenvolvido pela British Filters Ltd, e incorporada em seus filtros "Nellie". Estes filtros são feitos de uma mistura de diatomáceas e celulose juntamente com uma resina ligante, e se mostram suficientemente rígidos<sup>(43)</sup>.

Carlson Ford (agora APV - Carlson) meramente descreve sua escala de filtros NA como sendo livres de asbestos e quaisquer

outros materiais classificados nos Grupos 1 e 2 da "UK. Department of Employment Factory Inspectorate's"<sup>(50)</sup>.

Foram desenvolvidas fibras inorgânicas alternativas a partir de octatitanato de potássio (Du Pont's Fibex) e óxido de alumínio ou óxido de zircônio (ICI's Saffil). Shackleton<sup>(51)</sup> descreve em seu trabalho a pesquisa, usando estas fibras como alternativas às fibras de asbestos para filtração de bebidas na Inglaterra. Concluiu que as fibras de óxidos de alumínio ou zircônio são descartadas devido ao seu alto custo e questionável eficiência, e as do tipo Fibex são abandonadas pelo motivo de possível perigo à saúde; contudo estas fibras são extremamente eficiente para a filtração de bebidas.

O meio filtrante Zeta Plus foi desenvolvido pela AMF Cuno<sup>(52)</sup>. Os Filtros Zeta Plus são disponíveis no mercado como: Séries C e S - compostos de celulose e partículas inorgânicas, e são completamente livres de asbestos ou microfibras de vidro. Séria A - composta de celulose purificada e completamente livre de asbestos e microfibras de vidro. Séries DEP - composta com os mesmos materiais da série C e S, porém com superior adsorção eletrocinética permitindo a retenção de pirogênio.

Os filtros Zeta Plus tem sido usados na remoção de partículas finas na filtração de vinhos, cerveja, licores, vinagre, xarope, óleos essenciais, sucos de frutas e assemelhados<sup>(42)</sup>.

#### 1.4.3- Comparação entre Membranas e Filtros de Profundidade.

Filtros de asbestos têm historicamente um importante papel na produção de produtos estéreis. Sua estabilidade química e térmica permite seu uso numa larga escala de produtos estéreis. Membranas, por outro lado, proporcionam um meio mais satisfatório para um grande número de filtrações estérias, e superam muitas das limitações dos filtros de asbestos.

Basicamente, uma membrana consiste de uma fina folha de plástico microporoso, cujos poros têm tamanho submicrométrico e uma distribuição uniforme do tamanho dos poros.

Membranas, atualmente, são produzidas e vendidas por vários fabricantes. São utilizadas técnicas de produção específicas, e o método geral é a formação de um gel estável de uma solução polimérica. Um controle apropriado deste processo, resulta num resíduo polimérico poroso, com uma extraordinária distribuição uniforme da porosidade. O tamanho do poro pode ser controlado sobre uma larga escala de vários micrometros até pequenas frações de um micrometro. A forma dos poros é irregular, mas estão agrupados muito firmemente. Estes filtros são extremamente porosos, sendo 70 a 80 % de vazios e com uma espessura de alguns centésimos de polegadas, o que lhes permite uma surpreendente alta velocidade de fluxo.

Visto que, a geometria do filtro pode ser controlada no processo de produção, é possível estabelecer com precisão o

tamanho dos poros na estrutura e, portanto, o tamanho máximo da partícula que será capaz de passar para o filtrado.

Sua característica de retenção não é dependente de fatores tais como velocidade translacional através do filtro, num sistema de mecanismo de colisão. Uma partícula grande é retida não pelo enredamento aleatório ou por forças de adsorção tênues, mas sim pelo fato de que a partícula sendo maior que o tamanho do poro do filtro simplesmente não pode ser forçada através da estrutura. Assim, uma membrana filtrante mostra várias vantagens distintas sobre seus predecessores. Primeiro, é possível definir o tamanho do poro. Segundo, é possível afirmar com precisão que partículas maiores do que o tamanho dos poros não poderão, em nenhuma circunstância, passar através do filtro. Terceiro, possui uma espessura muito pequena, e sua estrutura altamente porosa permite uma velocidade de fluxo muito maior do que é possível com filtros de asbestos e outros meios filtrantes de comparável características de retenção<sup>(59)</sup>.

Uma importante comparação entre filtros de asbestos e membranas filtrantes, com velocidades típicas de fluxo, usadas para filtrações estéreis, é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8- Velocidades de Fluxo Típicas para Membranas Esterilizantes e Velocidades de Fluxo para Filtros de Asbestos, usados na Filtração de Estéreis<sup>(53)</sup>.

	tamanho do poro ( $\mu\text{m}$ )	velocidade de fluxo ( $\text{ml}/\text{min cm}^2$ )
filtros membrana:		
RA (Millipore)	1,2	325
HA (Millipore)	0,45	56
GS (Millipore)	0,22	23
S-113-7 (Sartorius)	0,2	25
GA6 (Gelman)	0,45	76
GA8 (Gelman)	0,2	27
filtros asbestos:		
EK (Seitz)	1,6	6,72
EKS (Seitz)	1,2	2,06
EKS 1 (Seitz)	0,9	1,55
EKS 1 (Seitz)	0,7	1,03

Membranas e filtros de profundidade apresentam vantagens econômicas e de desempenho diferentes em várias aplicações. Teoricamente, o desempenho das membranas é superior ao dos filtros para qualquer tipo de filtração; entretanto, na filtração de grandes volumes de dispersões complexas, o desempenho dos filtros é melhor, como também na filtração para clarificação fina ou grosseira; ademais o fator de custo do meio filtrante favorece sempre os filtros de profundidade, nos casos aplicáveis.

## 1.5- Objetivos.

Este trabalho descreve a obtenção e caracterização de filtros de profundidade constituído de crisotila-celulose, direcionado para os seguintes itens:

- Purificação da crisotila para eliminação das impurezas que diminuem sua capacidade de filtração.
- Fabricação de filtros de profundidade, com variações na composição de crisotila-celulose, com diferentes processos de fibrilização da crisotila e variando o tipo de celulose.
- Determinação das propriedades físicas destes filtros, sendo consideradas as mais importantes: porosidade do meio filtrante, permeabilidade, vazão, grau de saturação e grau de retenção.

Em todo o trabalho, procurou-se usar metodologia e materiais apropriados para a escala industrial, tanto em termos de custo quanto em termos de processo.

## 2- Parte Experimental.

Crisotila "in natura", de diferentes tipos, foi fornecida pela SAMA S.A. Mineração de Amianto, da Mina Cana Brava-Minaçu-GO.

Celulose de eucalipto foi fornecida pela Ripasa (SP).

Celulose de pinus foi fornecida pela Celulose Cambará S.A. (RS).

Os reagentes e solventes utilizados foram:

- Hexametáfosfato de Sódio - Reagen.
- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB) - p.a.

Sigma

- Cetiltrimetilamônio-p-tolueno sulfonato (CETAS) - amostra cedida pelo laboratório da Receita Federal de Santos.

- Ester laurílico do ácido fosfórico (Leomin PND) - amostra cedida pelo laboratório da Receita Federal de Santos.

- Hexaoleato de Sorbitol - amostra cedida pelo laboratório da Receita Federal de Santos.

- Polietileno/propileno glicol (Pluracol W 5100 N) - amostra cedida pelo laboratório da Receita Federal de Santos.

- Ácido Clorídrico Fumegante - p.a. Merck.

- Sulfato Férrico Amoniacal - p.a. Merck.

- Ácido Acético Glacial 100% Merck.

- Acetato de Sódio - Fisher Scientific Company.

- Hidróxido de Sódio - p.a. Merck.

- 1,10-fenantrolina (monohidratado) - p.a. Merck.
- Cloridrato de Hidroxilamina 97% - p.a. Art Lab.
- Tiosulfato de Sódio (5 hidrato) - p.a. Merck.
- Carbonato de Sódio Anidro - p.a. Ecibra.
- Bicromato de Potássio - p.a. Ecibra.
- Iodeto de Potássio - p.a. QEEL.
- Amido Solúvel para iodometria - p.a. Ecibra.
- Iodo - p.a. VETEC.
- Sulfato de Sódio Anidro - p.a. Mallinckrodt.
- Polioxietileno (9,5) octilfenol (Triton X-100) -  
Riedel.
- Tolueno - Merck.
- Azul de Metileno - Ecibra.
- Látex de poliestireno isodisperso- diâmetro de  
partícula 0,109 $\mu$  - Sigma Chemical.

## 2.1- Purificação da Crisotila tipo 5RL.

Ensaio de purificação de crisotila tipo 5RL, em meio aquoso, foram realizados utilizando-se polifosfato, surfactante cationico, aniônico e não-iônico, os quais são especificados abaixo:

### Polifosfato:

- Hexametáfosfato de Sódio, solução  $2,45 \times 10^{-3}$  M.

### Surfactantes cationicos:

- Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB), solução 0,4%.
- Cetiltrimetilamônio-p-tolueno sulfonado (CETAS), solução 0,4%.

### Surfactante aniônico:

- Ester laurílico do ácido fosfórico (LEOMIN PN), solução 0,4%.

### Surfactantes não-iônicos:

- Hexaoleato de Sorbitol, solução 1%.
- Polietileno/propileno glicol (Pluracol W 5100 N), solução 1%.

O procedimento experimental consistiu das seguintes etapas:

a) Suspensão aquosa da crisotila: 2,5 g de crisotila tipo 5RL são colocadas em erlenmeyer de 125 ml com adição de 100 ml de solução aquosa de um dos reagentes acima.

b) Fibrilização da suspensão, com um dos três métodos seguintes:

b1) em banho maria-Dubnoff-modelo 145, com agitação à velocidade constante, por uma hora, a temperatura ambiente;

b2) com agitador mecânico modelo 713 T, por uma hora, a temperatura ambiente;

- bs) por ultra-sonificação, com Ultra-Som modelo Sonifier B-12, com frequência de 250 kHz, por 15 minutos, a temperatura ambiente.
- c) Separação da suspensão crisotila + impurezas, por peneiramento, sob jato de água, em peneira Tyler 250 de abertura 0,062 mm, por 5 minutos.
- d) Filtração das impurezas retiradas no peneiramento sob jato de água. Foram obtidos espectros de absorção na região do infra-vermelho destas impurezas.
- e) Secagem da crisotila em estufa a aproximadamente 100°C .

## 2.2- Teor de Ferro Contido na Crisotila.

Foi feita a digestão das amostras de crisotila, em ácido clorídrico concentrado. Pesou-se várias alíquotas de 0,1000g de crisotila "in natura" e adicionou-se 10 ml do ácido, deixando-se em repouso por 16 horas, a frio. Procedeu-se subsequentemente à filtração do ácido com o ferro (III) dissolvido, em funil de placa porosa de porosidade n<sup>o</sup> 3. Uma alíquota de 5 ml foi diluída num balão volumétrico de 100 ml com água destilada. Posteriormente, o teor de ferro das amostras de crisotila "in natura" foi obtido pelo método de orto-fenantrolina (56). As leituras de transmitância foram realizadas num Colorímetro Fotoelétrico B-340, no comprimento de onda de 410 nm, após 1 hora.

### 2.2.1- Remoção de Ferro.

As crisotilas brasileiras "in natura" ensaiadas foram dos tipos 5RL, 4T e 5R.

Suspensões de crisotila em água destilada foram purificadas conforme procedimento descrito no item 2.1. Após a purificação, fibrilizou-se a crisotila em água destilada por meio de Ultra-Som Thornton modelo GA 240, de frequência 25 kHz ou Ultra-Som Thornton modelo T-14 de frequência 40 kHz. Obteve-se o teor de ferro para estas amostras segundo descrito no item 2.2.

Suspensões de crisotila em solução aquosa de hexa-metafosfato de sódio  $2,45 \times 10^{-3}M$ , em meio tampão acético-acetato 0,1 M, pH = 4,7, também foram purificadas conforme procedimento descrito no item 2.1. Após a purificação, fibrilizou-se a crisotila em idêntica solução aquosa, também por meio de Ultra-Som de frequências 25 ou 40 kHz. Obteve-se o teor de ferro para as amostras de crisotila purificadas, e para as amostras de crisotila purificadas e fibrilizadas nas diferentes frequências do Ultra-Som.

### 2.3.- Determinação da Cristalinidade da Celulose.

A cristalinidade das fibras de celulose de pinus e de eucalipto foi determinada utilizando-se o método de adsorção de iodo <sup>(57)</sup>. O procedimento para este método consta das seguintes etapas:

- uma amostra de 0,6 g de celulose foi tratada com 2 ml de solução

de iodo (5 g de iodo e 40 g de iodeto de potássio dissolvido em 50 ml de água destilada) em um erlenmeyer de 250 ml.

- a celulose e solução de iodo são misturados sob agitação forte; adiciona-se 100 ml de uma solução saturada de sulfato de sódio ao erlenmeyer; o erlenmeyer e conteúdo são estocados em lugar escuro por 1 hora.

- o iodo remanescente em solução é determinado por titulação com tiosulfato de sódio N/50. Um branco da solução original de iodo, antes da adsorção, é titulado ao mesmo tempo e da mesma maneira que a amostra.

Os cálculos foram feitos da seguinte maneira:

$$\frac{(a-b) \times 2,06 \times 2,54}{0,6} = \frac{\text{mg I}_2}{\text{g amostra}}$$

onde: a= volume da solução de tiosulfato de sódio N/50 requerido para o branco.

b= volume da solução de tiosulfato de sódio N/50 requerido para a determinação.

A razão de miligramas de I<sub>2</sub> adsorvido por grama de celulose por 412 ( as miligramas de I<sub>2</sub> adsorvido por grama de methocel) fornecem o valor da fração amorfa. Methocel é adotado como padrão amorfo, pois tem a mais alta adsorção de iodo em comparação a outros materiais de celulose. A cristalinidade foi obtida pela subtração (100 - fração amorfa).

## 2.4- Obtenção de Filtros.

O procedimento desenvolvido para a manufatura dos filtros é simples. A fibrilização da crisotila e da celulose é importante, para se obter uma mistura completa destas fibras. A filtração da mistura crisotila-celulose deve ser lenta, e é necessário tomar cuidado para que a distribuição da mistura no funil seja uniforme, garantindo assim a espessura do filtro o mais uniforme possível.

As etapas usuais para fabricação destes filtros são:

- a) Crisotila "in natura" tipo 5RL utilizada é previamente purificada, conforme procedimento descrito no item 2.1.
- b) Fibriliza-se a crisotila purificada em água destilada, utilizando-se agitador mecânico modelo 713 T, com hélices de abas de 2 cm, por um tempo de 5 min, a aproximadamente 300 rpm.
- c) Fibriliza-se a celulose de eucalipto ou de pinus em água destilada, utilizando-se o mesmo agitador, por um tempo de 5 minutos para a celulose de eucalipto e 1 hora para a celulose de pinus, a aproximadamente 300 rpm.
- d) Mistura-se a crisotila com a celulose fibrilizadas, utilizando-se o agitador acima, durante 30 minutos, a aproximadamente 300 rpm.
- e) Filtra-se a mistura crisotila-celulose em funil de Buchner de 6 cm de diâmetro.
- f) Compacta-se a pasta de crisotila-celulose, utilizando um compactador de vidro, aplicando ligeira pressão manual.

De acordo com este procedimento, foram fabricados

filtros de profundidade variando-se a composição crisotila-celulose e tipo de celulose.

## 2.5- Determinação da Porosidade.

Para se determinar a porosidade do filtro, necessitou-se conhecer a densidade da crisotila purificada, da celulose de eucalipto e de pinus, as quais são os componentes do filtro. A celulose de pinus foi recebida do fornecedor com especificação, portanto não foi necessário medir sua densidade. As medidas de densidade foram feitas por picnometria<sup>(58)</sup>.

Para a medida de densidade da crisotila purificada e "in natura", preparou-se uma solução de Triton X-100  $1,4 \times 10^{-4}M$ . Procedeu-se da seguinte maneira: o picnômetro de capacidade de 25 ml limpo e seco, foi pesado. Completou-se o picnômetro com água destilada e pesou-se novamente. Em seguida, o picnômetro seco foi preenchido com a solução de Triton X-100 e pesado. Após, a crisotila foi colocada no picnômetro juntamente com a solução. O tempo de contato crisotila-solução foi de 18 horas, e tornou-se a pesar. Todo o procedimento foi feito em banho termostático a 25°C.

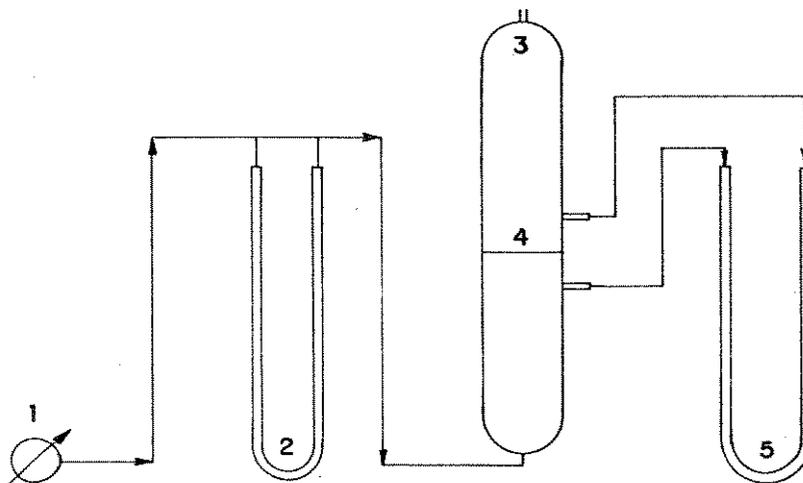
Para medida da densidade da celulose de eucalipto, o solvente utilizado foi tolueno. O tempo de contato da mistura celulose-tolueno foi de 24 horas. Todo o procedimento foi feito em banho termostático a 20°C.

## 2.6.- Determinação da Permeabilidade dos Filtros.

O valor da permeabilidade é frequentemente usado para dar uma indicação da facilidade com que o fluido passa através do meio filtrante (59).

O experimento consiste na passagem de um fluxo laminar de ar, de vazão conhecida, através de uma placa porosa, que neste caso é o filtro constituído de crisotila-celulose. A vazão foi obtida utilizando-se um fluxímetro de bolhas. Obteve-se uma curva de calibração da vazão pela construção do gráfico deflexão(cm) x vazão(cm<sup>3</sup>/seg).

O sistema construído para este experimento é mostrado no esquema da Figura 8.



- 1- bomba
- 2- medidor de vazão
- 3- coluna de vidro
- 4- filtro
- 5- manômetro

Figura 8- Montagem Experimental

O sistema consiste de:

- uma coluna de vidro, dividida em 2 partes iguais, com 6 cm de diâmetro.
- dois manômetros em U, nos quais o fluido manométrico é a água.
- tubo capilar de vidro de 1 mm de diâmetro.
- flange, para fixar as duas colunas de vidro.

Todo o material de vidro deste sistema foi manufaturado na vidraria deste Instituto.

O filtro de 6 cm de diâmetro, foi fixado no meio da coluna de vidro. Os componentes de fixação do filtro foram colocados na coluna inferior obedecendo esta ordem:

- 1) coloca-se um anel de borracha de 0,5 cm.
- 2) filtro
- 3) outro anel de borracha de 0,5 cm
- 4) bucha de alumínio de 2,1 cm de altura
- 5) coloca-se a parte superior da coluna de vidro
- 6) as duas partes da coluna são fixadas por meio de um flange.

A bucha de alumínio e o flange foram feitos na Oficina Mecânica deste Instituto.

A permeabilidade foi determinada pela medida do gradiente de pressão de um fluxo de ar através da placa porosa (filtro). O valor da permeabilidade  $K$  da placa porosa (filtro), foi obtido através do gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$ , onde  $\Delta P/L$  é o gradiente de pressão através da placa e  $Q/A$  é a velocidade de fluxo.

Para este experimento de medida de permeabilidade foram utilizados filtros constituídos de crisotila-celulose, vari-

ando-se a composição de crisotila-celulose e o tipo de celulose.

## 2.7- Determinação da Vazão.

A determinação da vazão dos filtros foi realizada através do escoamento de líquidos, simultaneamente com a determinação do grau de saturação do filtro pela retenção de azul de metileno, descrito no item 2.8.1.

Mediu-se o volume de solução filtrada de azul de metileno e o tempo de filtração, para filtros de diferentes composições crisotila-celulose e variando o tipo de celulose.

## 2.8- Grau de Saturação.

O estado de saturação é alcançado depois que o filtro é exposto à passagem de um dado volume de solução ou suspensão coloidal<sup>(60)</sup>.

### 2.8.1- Retenção de Azul de Metileno.

O objetivo de filtrar uma solução de azul de metileno que é um corante, é a possibilidade de usar o método comparativo de cor entre a solução filtrada e a solução inicial de azul de metileno.

O grau de saturação dos filtros foi determinado a

partir da filtração de uma solução de azul de metileno  $1 \times 10^{-4}$  M. A filtração foi realizada utilizando-se bomba de baixo vácuo.

O filtro foi fixado no meio da coluna de vidro, conforme descrito no item 2.6. A solução de azul de metileno foi mantida num reservatório a uma altura de 10 cm acima da coluna de vidro.

O grau de saturação foi calculado a partir do volume em que a primeira gota azul passa através do filtro:

$$C_{am} \times V(1) / g \text{ crisotila} = \text{moles retidos} / g \text{ crisotila}$$

onde:  $C_{am}$  = concentração inicial da solução de azul de metileno

$V(1)$  = volume da solução de azul de metileno filtrada.

Este ensaio foi aplicado a filtros com variação na composição crisotila-celulose, com crisotila submetida a diferentes processos de fibrilização conforme descrito no item 2.1, e variando-se o tipo de celulose.

### 2.8.2. - Retenção de Partículas de Látex.

O grau de retenção dos filtros também foi determinado a partir da filtração de uma solução aquosa de partículas de látex. As partículas de látex são da Sigma Chemical com diâmetro de  $0,109 \mu\text{m}$  e desvio padrão  $0,0027 \mu\text{m}$ .

O filtro foi fixado no meio da coluna de vidro, conforme descrito no item 2.6.

Alíquotas da solução de partículas de látex são

filtradas, com subsequente medida de turbidez do filtrado. Para a medida de turbidez foi utilizado um Turbidímetro modelo B 250 Micronal. Foram construídos gráficos de turbidez do filtrado x volume da solução, partindo de dispersões aquosas de partículas de látex de 6,5 e 27 FTU.

Foram ensaiados filtros constituídos de crisotila-celulose, variando-se a composição crisotila-celulose e o tipo de celulose. A crisotila utilizada nos filtros, foi crisotila apenas purificada ou crisotila purificada e fibrilizada em Ultra-Som na frequência de 40 kHz.

### 3- Resultados.

#### 3.1- Purificação da Crisotila tipo SRL.

A crisotila tal como é vendida comercialmente, se apresenta com uma certa quantidade de pó de rocha aderida às fibras, e pó de fibra, prejudicando a qualidade, porém, aumentando seu peso.

Desenvolveu-se um processo de purificação para crisotila brasileira "in natura" tipo SRL, com a finalidade de eliminar estas substâncias, já que interferem nas propriedades de filtração das fibras de crisotila.

A Tabela 9 apresenta os resultados do teor de impurezas contida em amostras de crisotilas brasileiras "in natura" tipo SRL, obtidos conforme o procedimento descrito no item 2.1. Foram ensaiadas amostras em duplicata, em meio aquoso, utilizando-se uma solução de hexametáfosfato de sódio, em diferentes processos de fibrilização.

Tabela 9- Teor de Impurezas de Crisotilas Brasileiras.

Processo de fibrilização	Teor de impurezas %
agitação em banho termostático 1	38,2 ± 2,1
agitação mecânica 2	39,1 ± 0,6
ultra-som 3	37,2 ± 1,5

Pelos resultados da Tabela 9, observa-se que o teor de impurezas retirado das amostras de crisotila "in natura" tipo 5RL é independente do processo de fibrilização utilizado.

Testou-se também outros meios aquosos, tais como, água destilada, soluções aquosas de surfactantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos, e observou-se que em média, o teor de impurezas retirado é comparável aos apresentados na Tabela 9, isto é, o teor de impurezas é independente do meio aquoso utilizado. Estas impurezas são essencialmente pó de fibra de crisotila, e possuem coloração cinzenta.

Um espectro de infra-vermelho das impurezas retiradas na purificação, é mostrado na Figura 9. Este espectro é comparável ao espectro da crisotila tipo 5RL, mostrado na Figura 10; a absorção em  $3680$  e  $3630\text{ cm}^{-1}$  é característica de crisotila<sup>(61)</sup>. Outra evidência é mostrada pela presença de bandas em  $600$  e  $438\text{ cm}^{-1}$ , que estão citadas na literatura<sup>(62)</sup>.

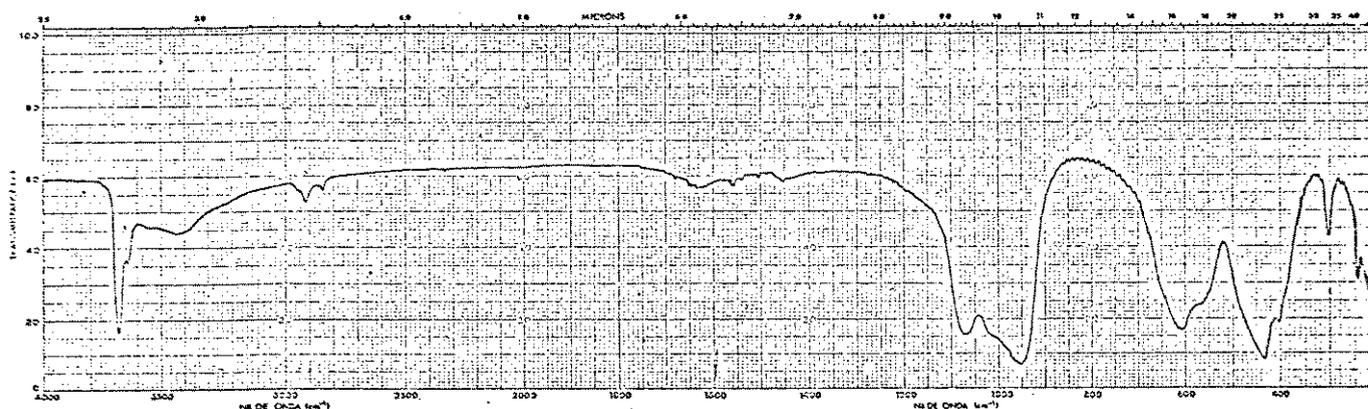


Figura 9- Espectro de Absorção na Região do Infra-Vermelho de Impurezas da Crisotila Tipo 5RL Comercial Retiradas na Purificação.

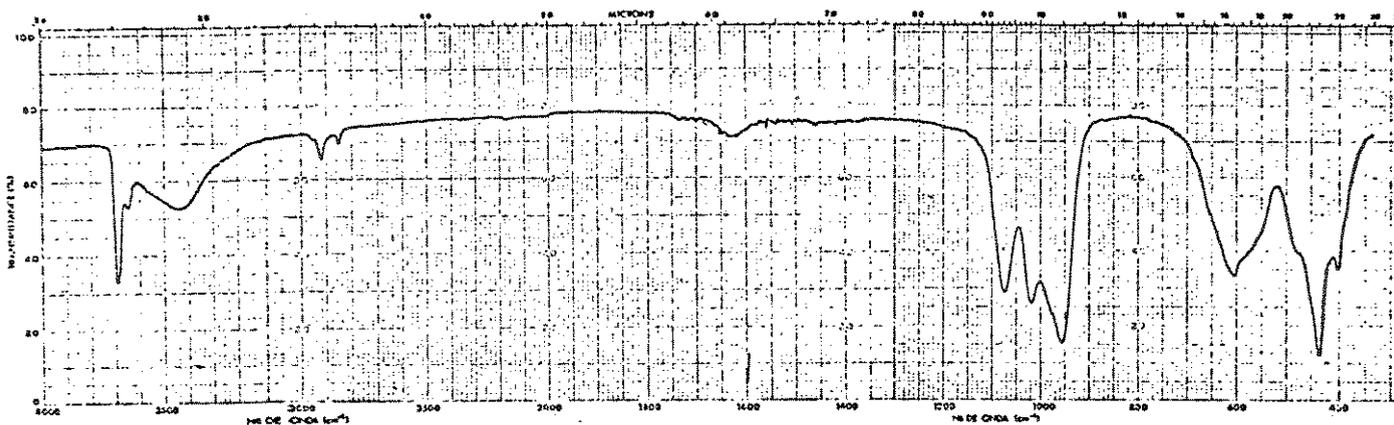


Figura 10- Espectro de Absorção na Região do Infra-Vermelho da Crisotila Tipo 5RL.

### 3.2- Teor de Ferro de Crisotilas Brasileiras "in Natura".

Como já foi dito, à parte os resíduos de rocha e o pó de crisotila, a impureza mais comumente encontrada em crisotila "in natura" é o ferro, na forma de óxidos<sup>(69)</sup>. Desta forma, a determinação do seu conteúdo nas crisotilas comerciais nacionais é importante.

A tendência do mineral asbestos em variar levemente em composição, dependendo da fonte necessita de cuidados na caracterização das amostras, e falha no sentido em que o acesso a alguns dados da literatura se tornem difíceis<sup>(10)</sup>.

As análises de amostras de crisotila indicam que com exceção de apreciáveis quantidades de ions ferrosos e férricos, a substância é essencialmente um silicato de magnésio hidratado.

A Tabela 10 apresenta os teores de ferro de crisotilas "in natura" do tipo 4T, 5RL e 5R. O teor de ferro foi determinado para três amostras do mesmo lote, para cada tipo de crisotila "in natura".

Tabela 10- Teor de Ferro de Crisotilas "in natura".

crisotila in natura	amostra	mg Fe/g crisotila	* Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,% p/p
tipo 4T	1	2,14	0,308
	2	1,88	0,271
	3	2,04	0,293
tipo 5RL	1	2,18	0,314
	2	2,17	0,312
	3	2,23	0,322
tipo 5R	1	2,19	0,315
	2	2,26	0,328
	3	2,64	0,365

\* Teor calculado assumindo-se que todo ferro é Fe(III).

O teor médio de ferro obtido para estas crisotilas "in natura", está abaixo da média com respeito ao de outras crisotilas estrangeiras<sup>(48)</sup>.

### 3.2.1- Teor de Ferro de Crisotilas Brasileiras Purificadas.

Quando crisotila é utilizada para a manufatura de filtros, estes filtros são geralmente utilizados para clarificação, abrilhantamento e esterilização de líquidos, particularmente em indústrias de bebidas, como cervejarias e outras, e indústrias farmacêuticas. A pureza química dos filtros é

geralmente muito importante quanto à eficiência do processo. Sabe-se que, em determinados meios, o ferro pode ser complexado e solubilizado; este "ferro solúvel" é um contaminante crítico<sup>(48)</sup>, e, conseqüentemente, visa-se sua eliminação antes do fabrico dos filtros<sup>(51)</sup>.

A Tabela 11 apresenta os teores de ferro de crisotilas purificadas utilizando-se primeiramente água destilada (segundo item 2.1) e posteriormente ultra-sonificadas a 25 kHz (amostras A) ou a 40 kHz (amostras B). O teor de ferro foi determinado para 3 amostras do mesmo lote, para cada tipo de crisotila purificada. Diferentes frequências de ultra-sonificação foram utilizadas, com a finalidade de observar possíveis dependências da eficiência na remoção de ferro.

Tabela 11- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas.

crisotila	crisotila purificada e ultra-sonificada 25 kHz		crisotila purificada e ultra-sonificada 40 kHz	
	amostra	mg Fe/g cris.	amostra	mg Fe/g cris.
tipo 4T	1	1,45	1	1,21
	2	1,64	2	1,45
	3	1,30	3	1,51
tipo 5RL	1	1,39	1	1,09
	2	1,62	2	1,63
	3	1,52	3	1,71
tipo 5R	1	1,89	1	1,56
	2	1,63	2	1,37
	3	1,83	3	1,76

Observa-se que o teor de ferro de crisotilas purificadas e ultra-sonificadas, diminui razoavelmente quando

comparado ao teor de ferro de crisotilas "in natura"; não se observa dependência com a frequência de ultra-sonificação.

Para a remoção de óxidos de ferro, crisotilas "in natura" foram tratadas com solução de hexametáfosfato de sódio, com o objetivo de complexar ou desorver o contaminante.

Polifosfatos lineares contendo três ou mais átomos de fósforo podem sequestrar ou quelar íons metálicos polivalentes-tais como, cálcio, magnésio e ferro- como complexos solúveis com pequena constante de dissociação<sup>(64,65)</sup>.

A Tabela 12 apresenta os teores de ferro de crisotilas purificadas (segundo item 2.1.) utilizando-se solução aquosa de hexametáfosfato de sódio, em meio tampão acético-acetato equimolar (amostras C). O teor de ferro foi determinado para 3 amostras do mesmo lote, para cada tipo de crisotila purificada.

Tabela 12- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas.

crisotila purificada		
crisotila	amostra	mg Fe /g crisotila
tipo 4T	1	1,76
	2	1,80
	3	1,63
tipo 5RL	1	1,36
	2	1,46
	3	1,43
tipo 5R	1	2,06
	2	1,81
	3	1,80

A Tabela 13 apresenta os teores de ferro de

crisotilas purificadas e posteriormente ultra-sonificadas em solução aquosa de hexametáfosfato de sódio, a 25 kHz (amostras D) e a 40 kHz (amostras E). O teor de ferro foi determinado para 3 amostras do mesmo lote, para cada tipo de crisotila purificada.

Tabela 13- Teor de Ferro de Crisotilas Purificadas.

crisotila	crisotila purificada e ultra-sonificada 25 kHz		crisotila purificada e ultra-sonificada 40 kHz	
	amostra	mg Fe/g cris.	amostra	mg Fe/g cris.
tipo 4T	1	1,80	1	1,65
	2	1,88	2	1,58
	3	-	3	1,51
tipo 5RL	1	2,01	1	1,40
	2	1,61	2	1,03
	3	1,35	3	1,40
tipo 5R	1	1,72	1	2,00
	2	1,45	2	1,75
	3	1,48	3	1,64

### 3.3- Determinação da Cristalinidade da Celulose.

As fibras de celulose são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas).

Muitas propriedades das fibras de celulose podem ser atribuídas à sua estrutura; por este motivo, é relevante determinar a quantidade de material cristalino e amorfo das fibras de celulose.

O grau de cristalinidade da celulose refere-se à quantidade relativa de celulose na região cristalina (ordenada),

porém depende da amostra em si e do procedimento utilizado para a sua medição.

Os valores obtidos para a cristalinidade da celulose utilizando o método de adsorção de iodo, estão apresentados na Tabela 14. O grau de cristalinidade foi determinado para 3 amostras do mesmo lote, para cada tipo de celulose.

Tabela 14- Grau de Cristalinidade da Celulose de Pinus e de Eucalipto.

	amostra	mg I <sub>2</sub> /g celulose	cristalinidade %
celulose euc.	1	133	68
	2	142	66
	3	133	68
celulose pinus	1	75	82
	2	98	76
	3	98	76

A determinação da acessibilidade da celulose é um caminho indireto para a determinação da cristalinidade, baseada na suposição de que somente as regiões amorfas são acessíveis<sup>(66)</sup>.

Observa-se pelos resultados obtidos, que as fibras de celulose de pinus possuem um grau de cristalinidade um pouco maior que as fibras de celulose de eucalipto. Tentou-se correlacionar as cristalinidades das celulosas de pinus e eucalipto com o desempenho dos filtros. Como os resultados obtidos mostram pouca diferença no grau de cristalinidade da celulose, nenhuma relação pode ser feita com o desempenho dos filtros.

### 3.4- Determinação da Densidade.

Para determinar a porosidade dos filtros, necessita-se conhecer a densidade da crisotila purificada, da celulose de eucalipto e de pinus, componentes do filtro. As medidas de densidade foram feitas segundo descrito no item 2.4; os resultados são apresentados na Tabela 15. O valor apresentado é a média de 2 determinações.

Tabela 15- Densidade dos Materiais Componentes do Filtro.

	densidade (g/cm <sup>3</sup> )
crisotila in natura	2,3214 ± 0,0004
crisotila purificada	1,946 ± 0,003
celulose eucalipto	1,46 ± 0,02
celulose pinus	0,913 ± 0,002

### 3.5- Determinação da Porosidade.

Uma importante propriedade de um meio filtrante é a sua porosidade, pois de certa maneira, a porosidade define a eficiência, visto que a permeabilidade é uma função da porosidade.

Filtros de profundidade possuem uma distribuição aleatória de tamanho de poros. A passagem de fluxo através do filtro se dá por um caminho tortuoso, criado pelo espaço entre as fibras que se encontram entrelaçadas<sup>(57)</sup>.

A porosidade do meio filtrante pode ser determinada pela equação geral definida para leitos porosos<sup>(68)</sup>, e dada por:

$$\epsilon = 1 - (V_s/V_f) = 1 - \beta$$

onde:  $V_s$  = volume das fibras, calculado a partir da densidade dos componentes.

$V_f$  = volume do filtro, calculado a partir das suas dimensões geométricas.

$\beta$  = densidade de empacotamento do filtro

As Tabelas 16 e 17 apresentam a porosidade calculada para os filtros fabricados com várias composições de crisotila-celulose, com diferentes processos mecânicos de fibrilização da crisotila conforme descrito no item 2.1.

Tabela 16- Porosidade de Filtros de Diferentes Composições Crisotila-Celulose(eucalipto).

composição do filtro crisotila-celulose(eucalipto)	proc.fibrilização	porosidade
40% -60%	1 agit.banho termost.	0,78
	2 agit.mecânica	0,80
	3 ultra-som	0,78
50% -50%	1	0,79
	2	0,79
	3	0,78
60% - 40%	1	0,81
	2	0,79
	3	0,78

Tabela 17- Porosidade de Filtros de Diferentes Composições Crisotila-Celulose(pinus).

composição do filtro crisotila-celulose(pinus)	proc.fibrilização	porosidade
40% - 60%	1 agit.banho termost.	0,77
	2 agit.mecânica	0,77
	3 ultra-som	0,76
50% - 50%	1	0,76
	2	0,78
	3	0,75
60% - 40%	1	0,78
	2	0,78
	3	0,78

A Tabela 18 apresenta a porosidade calculada para filtros com 100% de celulose de pinus e 100% de crisotila purificada.

Tabela 18- Porosidade do Filtro de Crisotila Purificada e de Filtro de Celulose(pinus).

composição do filtro	porosidade
100% crisotila purificada	0,80
100% celulose(pinus)	0,77

Os resultados obtidos indicam que estes filtros apresentam uma porosidade típica de filtros de profundidade <sup>(51)</sup>.

### 3.6- Determinação da Permeabilidade dos Filtros.

As medidas de permeabilidade ou de resistência ao fluxo, são importantes para todos os meios filtrantes e em todos os tipos de aplicações, para a avaliação de seu desempenho.

A permeabilidade foi determinada pela medida do gradiente de pressão de um fluxo de ar através de uma placa porosa(filtro), segundo definido pela equação de Darcy <sup>(68)</sup>:

$$u = (K / \mu) \times (\Delta P / L) \quad [2]$$

onde: K = permeabilidade

P = gradiente de pressão através da placa

L = espessura da placa

$\mu$  = viscosidade do fluido

u = velocidade de escoamento do fluido

A equação [2] mostra que a velocidade de fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de pressão e inversamente proporcional a espessura da placa. A relação entre a vazão e a

queda de pressão é uma relação linear e diz-se portanto que o fluxo é laminar. Sob estas condições, o valor da permeabilidade K da placa pode ser determinado através de um gráfico  $\Delta P/L$  ( $\text{g/cm}^2\text{s}^2$ ) x  $Q/A$  ( $\text{cm/s}$ ), cujo coeficiente angular é igual a  $\mu/K$ .

O gradiente de pressão através do filtro é calculado pela equação abaixo<sup>(69)</sup>:

$$\Delta P = \rho \times g \times \Delta h \quad [3]$$

Em função da equação de Darcy [2], a equação [3] torna-se:

$$\Delta P/L = (\rho_{\text{água}} - \rho_{\text{ar}}) \times g \times \Delta h / L$$

onde a altura manométrica  $\Delta h$ , é lida no manômetro 2, no qual o fluido manométrico é água.

Densidade da água =  $0,9971 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$

Densidade do ar =  $1,12 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$

Aceleração da gravidade =  $980 \text{ cm/s}^2$

Viscosidade do ar =  $1,827 \times 10^{-4} \text{ g/cm s}$

Desta forma, para cada filtro com diferentes composições de crisotila-celulose, contendo crisotila submetida a diferentes processos mecânicos de fibrilização (conforme descrito no item 2.1) e vários tipos de celulose, obteve-se um gráfico  $\Delta P/L$  versus  $Q/A$ , que é uma reta, cujo coeficiente angular  $\mu/K$  fornece a permeabilidade K.

Os gráficos  $\Delta P/L$  x  $Q/A$  para cada filtro estão representados nas Figuras 11 a 16.

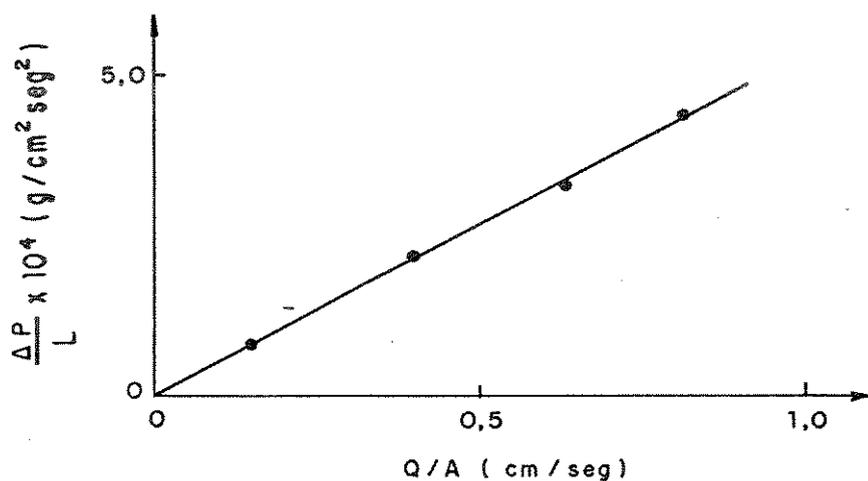


Figura 11 - Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto) 40% - 60%.

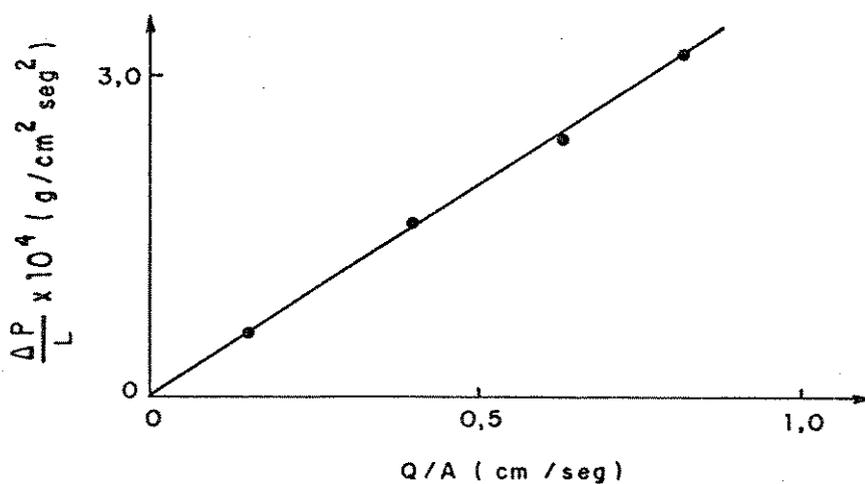


Figura 12 - Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto) 50% - 50%.

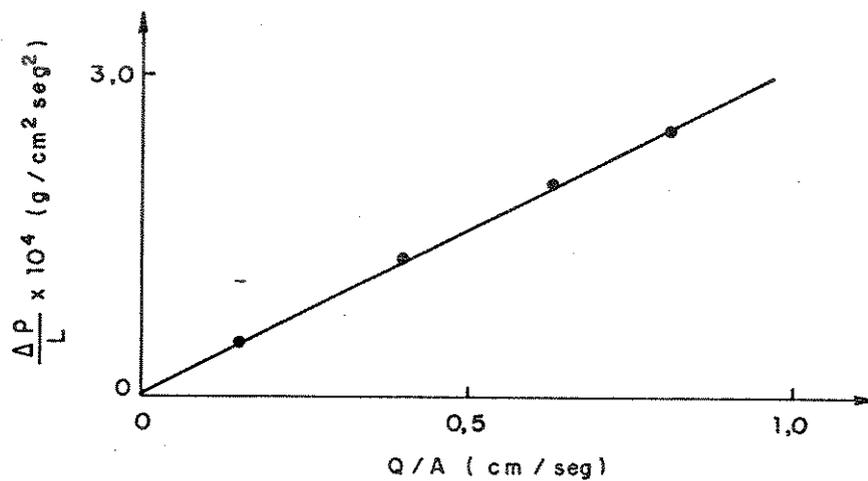


Figura 13- Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto) 60% - 40%.

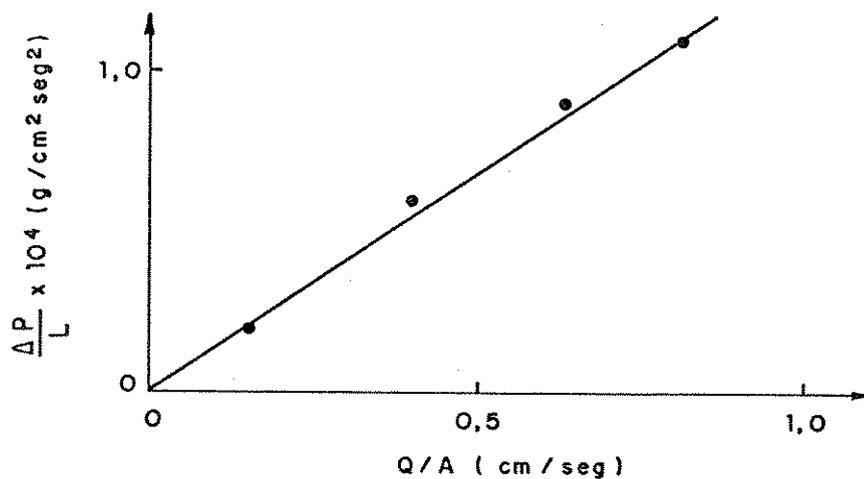


Figura 14- Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose(pinus) 40% - 60%.

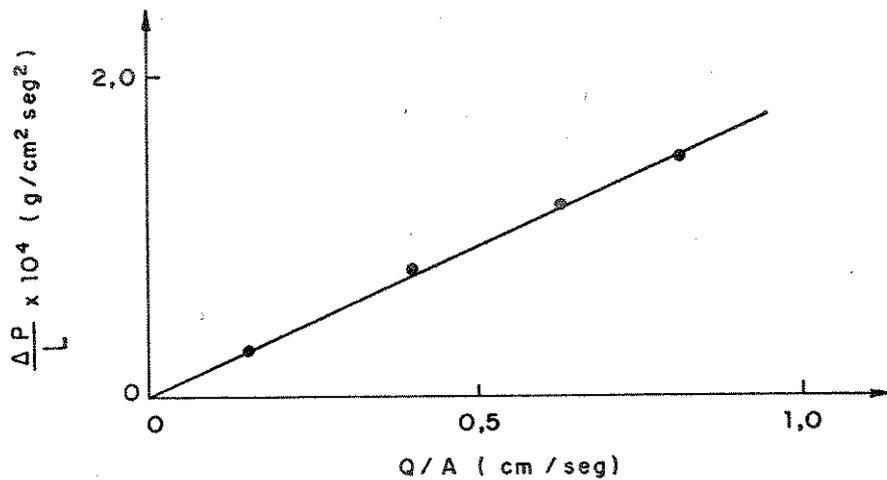


Figura 15- Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose (pinus) 50% - 50%.

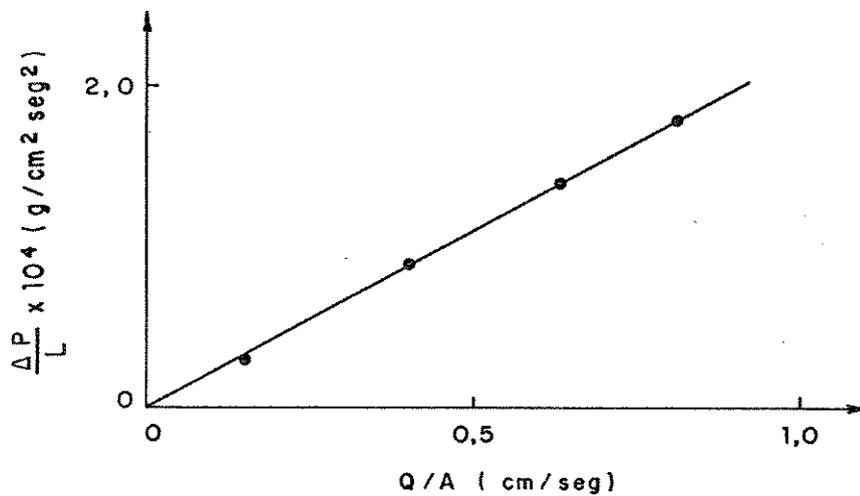


Figura 16- Gráfico  $\Delta P/L \times Q/A$  para um Filtro de Composição Crisotila-Celulose (pinus) 60% - 40%.

As Tabelas 19 e 20 apresentam os valores de permeabilidade para cada filtro.

Tabela 19- Permeabilidade de Filtros de Composição Crisotila-Celulose(eucalipto).

composição do filtro crisotila-celulose(euc)	processo fibrilização	permeabilidade $\times 10^9 \text{ cm}^2$
Fig.12 40% - 60%	1 agit.banho termost.	3,3
	2 agit.mecânica	3,3
	3 ultra-som	2,9
Fig.13 50% - 50%	1	4,6
	2	4,2
	3	2,4
Fig.14 60% - 40%	1	6,0
	2	4,8
	3	2,9

Tabela 20- Permeabilidade de Filtros de Composição Crisotila-Celulose(pinus).

composição do filtro crisotila-celulose(pinus)	proc.fibrilização	permeabilidade $\times 10^8 \text{ cm}^2$
Fig.15 40% - 60%	1 agit.banho termost.	1,3
	2 agit.mecânica	1,1
	3 ultra-som	1,2
Fig.16 50% - 50%	1	1,0
	2	0,86
	3	0,80
Fig.17 60% - 40%	1	0,80
	2	0,93
	3	0,75

Observa-se dos resultados obtidos que a permeabilidade mostra certa dependência com o tipo de celulose usada na composição do filtro, sendo em geral a permeabilidade maior para filtros de composição crisotila-celulose (pinus).

### 3.7. - Determinação da Vazão.

A vazão é outra das propriedades importantes para a caracterização de um meio filtrante, pois determina o limite de fluxo de líquidos através de um filtro.

A vazão Q, expressa como velocidade específica de fluxo, pode ser definida<sup>(34)</sup> segundo:

$$Q = V / A \theta$$

onde: V = volume de líquido ml

A = área de filtração cm<sup>2</sup>

$\theta$  = tempo de filtração min

As Tabelas 21 e 22 apresentam os resultados obtidos para os filtros com variações na composição crisotila-celulose, e com diferentes processos mecânicos de fibrilização da crisotila conforme descrito no item 2.1, e variando o tipo de celulose.

Tabela 21 - Vazão dos Filtros de Composição Crisotila-Celulose (eucalipto).

composição do filtro crisotila-celulose(euc)		vazão (l/m <sup>2</sup> h)	volume filtrado (cm <sup>3</sup> )
40% - 60%	Filtro 1	90	474
	Filtro 2	186	478
	Filtro 3	150	510
50% - 50%	Filtro 1	174	486
	Filtro 2	294	410
	Filtro 3	138	516
60% - 40%	Filtro 1	222	350
	Filtro 2	150	370
	Filtro 3	126	460

Tabela 22- Vazão dos Filtros de Composição Crisotila-Celulose (pinus).

composição do filtro crisotila-celulose(pinus)		vazão (l/m <sup>2</sup> min)	volume filtrado (cm <sup>3</sup> )
40% - 60%	Filtro 1	720	144
	Filtro 2	306	144
	Filtro 3	234	150
60% - 40%	Filtro 1	348	110
	Filtro 2	354	140

1- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em banho termostático.

2- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em agitado mecânico.

3- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em ultra-som.

Pelos resultados obtidos observa-se que a velocidade translacional do fluido através destes meios filtrantes é lenta. Comparando-se as Tabelas 21 e 22, observa-se que os filtros de composição crisotila celulose (eucalipto) apresentam, em geral, uma velocidade de fluxo menor.

### 3.8- Grau de Saturação do Filtro.

A determinação do grau de saturação é um dado importante, para a avaliação da eficiência do meio filtrante.

#### 3.8.1- Retenção de Azul de Metileno.

A filtração de uma solução de azul de metileno possibilita uma visualização fácil do instante em que se atinge o grau de saturação do filtro.

As Tabelas 23, 24 e 25 apresentam os resultados obtidos para os filtros com variações na composição crisotila-celulose, com diferentes processos mecânicos de fibrilização da crisotila conforme descrito no item 2.1, variando o tipo de celulose.

Tabela 23- Grau de Saturação e Volume Filtrado para Filtros de  
Composição Crisotila-Celulose(eucalipto).

composição do filtro crisotila-celulose(euc)		grau de saturação moles ret/g cris. $\times 10^5$	volume de filt(cm <sup>3</sup> )
40% - 60%	Filtro 1	3,38	474
	Filtro 2	3,40	478
	Filtro 3	3,64	510
60% - 40%	Filtro 1	1,67	350
	Filtro 2	1,76	370
	Filtro 3	2,10	460

Tabela 24- Grau de Saturação e Volume Filtrado para Filtros de  
Composição Crisotila-Celulose(pinus).

composição do filtro crisotila-celulose(pinus)		grau de saturação moles ret/g cris. $\times 10^5$	volume de filt(cm <sup>3</sup> )
40% - 60%	Filtro 1	1,03	144
	Filtro 2	1,03	144
	Filtro 3	1,07	150
60% - 40%	Filtro 1	0,52	110
	Filtro 2	0,67	140
	Filtro 3	0,43	90

Tabela 25- Grau de Saturação para Filtro de Crisotila Purificada e  
Filtro de Celulose de Pinus.

composição do filtro	grau de saturação moles ret/g $\times 10^6$
100% celulose pinus	3,14
100% crisotila purificada	0,63
100% celulose eucalipto	4,55

1- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em banho termostático.

2- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em agitador mecânico.

3- Filtro constituído de crisotila fibrilizada em ultra-som.

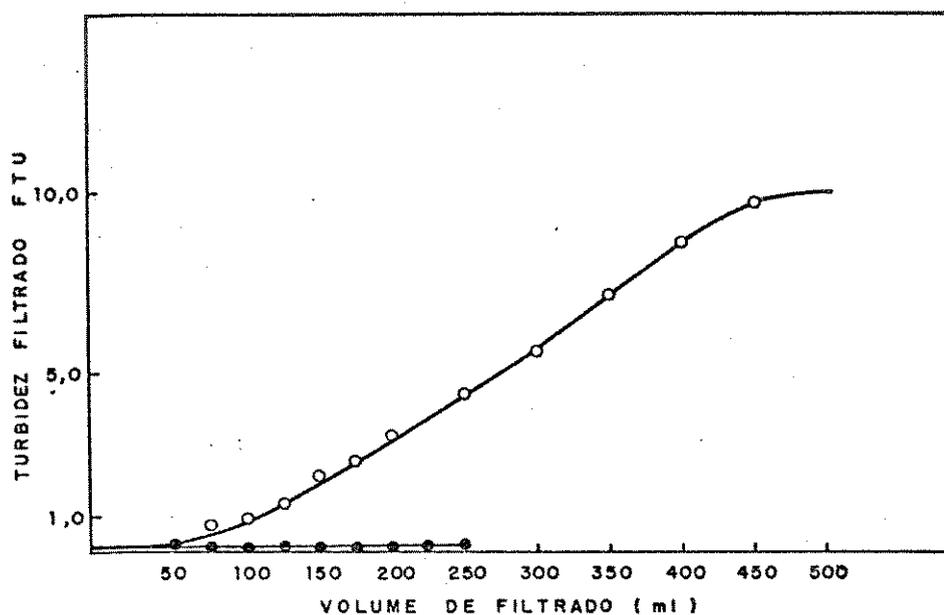
Os resultados mostram que os filtros de composição crisotila-celulose (eucalipto) são mais eficientes quanto ao grau de saturação e volume de filtrado da solução de azul de metileno, em comparação com filtros de composição crisotila-celulose (pinus).

### 3.8.2- Retenção de Partículas de Látex.

O procedimento experimental descrito no item 2.8.2 é relativamente simples e uma técnica precisa para caracterizar a captura eletrocinética e características de adsorção de um meio filtrante, e é conveniente para o desenvolvimento, controle de processos e controle de qualidade de tais meios filtrantes.

Soluções aquosas iniciais de partículas de látex de 6,5 FTU e 27 FTU, foram filtradas em filtro de composição crisotila-celulose (pinus) 40% - 60%. A Figura 17 mostra o gráfico obtido para a turbidez do filtrado versus volume de filtrado, em experimentos em que foram filtrados 25 ml ou 50 ml da dispersão de látex a cada vez.

A Tabela 26 apresenta os resultados de turbidez do filtrado obtidos após a filtração de um volume de 50 ml da solução de partículas de látex de 6,5 FTU, usando diferentes tipos de filtros. Os resultados apresentados na coluna A são para filtros utilizando-se crisotila apenas purificada, e os resultados apresentados na coluna B são para filtros utilizando-se crisotila purificada e ultra-sonificada a 40 kHz.



● Solução aquosa de partículas de látex de 6,5 FTU.

○ Solução aquosa de partículas de látex de 27 FTU.

Figura 17- Gráfico de Turbidez do Filtrado versus Volume de Filtrado, para Filtros de Composição 40% - 60% Crisotila-Celulose(pinus).

Tabela 26- Turbidez do Filtrado Obtidos da Filtração da Solução de Partículas de Látex de 6,5 FTU, em Filtros de Composição Crisotila-Celulose(pinus).

composição do filtro	crisotila purificada A(FTU)	crisotila purificada e ultra-sonificada B(FTU)
crisotila-celulose(pinus) 40% - 60%	0,115	0,175
	0,125	0,195
60% - 40%	0,145	0,145
	0,175	0,195

Pelos resultados mostrados na Tabela acima, e comparando-se os filtros de diferentes composições de crisotila-celulose, e também os filtros constituídos de crisotila somente purificada ou crisotila purificada e ultra-sonificada, observa-se que estes filtros apresentam praticamente a mesma eficiência na retenção de partículas de látex.

## 4- Discussão

### 4.1- Purificação de Crisotila

A crisotila, tal como se encontra na natureza, é composta de feixes de fibras. O processo de purificação e o grau de fibrilização das fibras depende de qual será a sua aplicação específica. Entretanto, para uma específica mina comercial, a natureza e o teor de impurezas será apenas relativamente constante, já que depósitos vizinhos, do mesmo serpentinito, podem diferir consideravelmente quanto a suas impurezas<sup>(3)</sup>.

Dados quantitativos sobre o teor de impurezas contido em crisotilas "in natura" não são encontrados na literatura científica, já que na maioria das pesquisas sobre o mineral, crisotila "in natura" é utilizada somente para comparação de dados com a crisotila purificada. Pundsack<sup>(10)</sup> e Pundsack e Reimschuessel<sup>(11)</sup> utilizam amostras de crisotila que são selecionadas; esta seleção é feita retirando-se as fibras de crisotila dos blocos de fibras, com as mãos ou com pinça, para assegurar que as fibras estejam livres de impurezas grosseiras. Young e Healey<sup>(15)</sup> utilizam uma amostra da "Canadian Johns Manville" de grau 7-R, uma fibra comercial curta; esta amostra é composta principalmente de crisotila com uma pequena quantidade de impurezas nativas; as fibras foram lavadas com água e

desengraxadas com benzeno, para subsequente utilização em trabalho experimental. Outro exemplo de preparação de amostras de crisotila é apresentado por Martinez<sup>(70)</sup>, cujas amostras foram selecionadas com comprimentos de meia polegada, sendo as extremidades das fibras cortadas com tesoura e descartadas para minimizar a contaminação.

Desta forma, não dispomos de dados para comparar teor de impurezas removidas das nossas crisotilas com o de outras.

Os dados apresentados no item 3.1 (Tabela 9 e parágrafos seguintes) mostram que, pelos processos de purificação e fibrilização descritos no item 2.1, remove-se em torno de 38% de material da crisotila comercial 5RL, seja através de agitação simples, ou agitação mecânica, ou ultra-sonificação.

Este teor é quase idêntico ao teor de "finos" do tipo: 6/16 ou 37%, de onde o processo pode ser pensado como sendo apenas um processo de seleção das fibras mais longas. Como os três processos são igualmente eficientes, mesmo quando o meio de suspensão é alterado, estes processos de purificação e fibrilização devem ser suaves, no sentido de que não devem ocorrer alterações nas fibras, do tipo observado em outros casos.

Numa investigação de Spurny e colaboradores<sup>(71)</sup> foram feitas medidas para estimar as mudanças na forma da fibra, tamanho e estrutura depois de moagem e de tratamento ultra-sônico. Os resultados mostraram que os processos de moagem não só mudam a distribuição de tamanho, mas também a forma da partícula e

estrutura cristalina das fibras de asbestos. Entretanto, energias ultra-sônicas baixas, praticamente não tem influência na estrutura cristalina das fibras de asbestos, mas as aplicações por longos períodos produzem mudanças no tamanho. O processo físico de moagem tanto de crisotila quanto de fibras de vidro foi investigado<sup>(72)</sup>, e os resultados mostraram que, sob a ação de forças mecânicas, as fibras de crisotila sofrem um efeito de redução no diâmetro e no comprimento, enquanto que nas fibras de vidro o efeito de redução se dá somente no comprimento.

Para fins de aplicação tecnológica, pode-se considerar que o material removido da crisotila SRL ensaiada é essencialmente constituído de impurezas. A natureza destas impurezas deve depender da mina; sabe-se que crisotila "in natura" está associada a outros minerais serpentinitos como lizardita e antigorita, entre outros<sup>(3)</sup>. Entretanto, o espectro no infra-vermelho obtido das impurezas extraídas do material ensaiado é idêntico ao de crisotila, de onde pode-se afirmar que as impurezas removidas são, essencialmente, fibras curtas de crisotila<sup>(73)</sup>.

#### 4.2- Teor de Ferro em Crisotilas Brasileiras.

Ferro é o contaminante mais prejudicial às propriedades filtrantes de crisotila; desta forma, sua eliminação

é fundamental à qualidade dos filtros.

A Tabela 10 mostra que o teor de ferro contido em crisotilas comerciais brasileiras é baixo, quando comparado aos valores dados na Tabela 1, para crisotilas estrangeiras.

As Tabelas 11, 12 e 13 mostram que o teor de ferro, nas crisotilas purificadas é significativamente inferior ao valor das "in natura", resultado que induz a pensar em que o Fe associado às crisotilas brasileiras se encontra na forma de partículas de óxidos, ao menos parcialmente. Com efeito, por observação visual, constata-se a presença de magnetita em todas as amostras.

Por outro lado, o ferro remanescente não deve apresentar-se como partículas fracamente aderidas, pois estas devem se desprender com ultra-som; desta forma, ou se trata de ferro ligado à matriz por substituição, ou se trata de partículas muito ocluídas no feixe.

As Tabelas 12 e 13 mostram que o hexametáfosfato de sódio usado com o objetivo de remover o ferro remanescente, é ineficiente. Isto contradiz a expectativa, pois esse complexante é largamente usado na Indústria para a remoção de ferro, inclusive no caso de crisotila<sup>(64,65)</sup>.

De toda maneira, os teores de ferro obtidos para as crisotilas purificadas e fibrilizadas encontram-se na faixa adequada para filtros de profundidade<sup>(48)</sup>.

#### 4.3- Caracterização dos Filtros

##### 4.3.1- Porosidade

A porosidade foi calculada para os filtros obtidos, variando-se a composição de crisotila-celulose em 40% - 60%, 50% - 50% e 60% - 40%, com diferentes processos mecânicos de fibrilização da crisotila conforme descrito no item 2.1, e variando-se o tipo de celulose. As Tabelas 16 e 17 resumem os dados experimentais. Obteve-se, para tais filtros, uma porosidade entre 0,75 e 0,81. Esta porosidade é típica destes meios filtrantes<sup>(48,74)</sup>.

Ainda, as variações de porosidade observadas para um mesmo tipo de filtro, por exemplo: os filtros de composição crisotila-celulose(pinus) 40% - 60%, são devidos às variações de espessura destes filtros, pois a massa de crisotila, a massa de celulose, a densidade da crisotila, a densidade da celulose e a área do filtro são constantes.

A Tabela 18 apresenta a porosidade de filtros constituídos apenas de crisotila e apenas de celulose de pinus. Apesar de que os resultados obtidos para filtros constituídos por mistura destas fibras parecem obedecer às expectativas (isto é, porosidades intermediárias), tais expectativas necessitam de comprovação experimental. Com efeito: sendo as fibras de crisotila

carregadas positivamente e as fibras de celulose negativamente, poder-se-ia obter porosidades inferiores para os filtros mistos do que para os filtros puros, em função de aumento da densidade de empacotamento por atração entre os dois tipos de fibras.

#### 4.3.2- Permeabilidade

As Tabelas 19 e 20 resumem os dados experimentais obtidos para a permeabilidade dos filtros de crisotila-celulose ensaiados. Como mencionado no fim do item 3.6, a permeabilidade é menor para filtros contendo crisotila-celulose (eucalipto). Também, a permeabilidade diminui, em geral, com o aumento de fibrilização, isto é, nos filtros contendo crisotila ultra-sonificada; como a compactação deve aumentar nestes filtros, este resultado pode ser previsto. Ainda, nos filtros obtidos com crisotila-celulose (eucalipto), há uma certa tendência ao aumento da permeabilidade com o aumento do teor de crisotila, entanto que nos filtros obtidos com crisotila-celulose (pinus) ocorre o contrário.

Os valores de permeabilidade obtidos são baixos, permitindo classificar estes filtros como filtros de profundidade<sup>(34)</sup>.

Muitos pesquisadores têm tentado correlacionar permeabilidade e porosidade. Na literatura antiga, os dois termos

são usados indiscriminadamente e são completamente confusos para alguns autores. Entretanto, experimentos e teoria mostram claramente que permeabilidade é uma função não apenas da porosidade, mas também de outras variáveis tais como superfície específica do leito<sup>(36,68)</sup>. Desta forma, uma correlação imediata dos dados de porosidade com os de permeabilidade não é possível, e, como mostram os experimentos, as permeabilidades destes filtros variam bastante, apesar da uniformidade das suas porosidades.

#### 4.3.3- Vazão

Das Tabelas 21 e 22 depreende-se que os resultados obtidos quanto à vazão dos filtros estão de acordo com sua baixa permeabilidade, isto é, os filtros de composição crisotila-celulose(eucalipto) apresentam menor permeabilidade e conseqüentemente menor vazão; aparentemente, não há correlação entre o grau de fibrilização e a vazão, neste caso. Dos filtros contendo crisotila-celulose (pinus), a variabilidade da vazão com o grau de fibrilização e a composição do filtro não é clara.

Ao todo, a vazão destes filtros de profundidade é lenta; e deve diminuir substancialmente quando os poros estiverem obstruídos com material particulado ou microorganismos.

A correlação da porosidade com a velocidade de fluxo é verificada por Raistrick<sup>(75)</sup>, onde a velocidade de fluxo

relativa muda de 2,85 a 1, quando um filtro de porosidade 0,9 é comprimido para a metade de sua espessura original, isto é, um filtro com porosidade 0,8, mostrando que uma maior porosidade corresponde a uma maior velocidade de fluxo relativa. Esta correlação de porosidade com a velocidade de fluxo, pode ser verificada nas Tabelas 16 e 17 referentes a porosidade do filtro e nas Tabelas 21 e 22 referentes a velocidade de fluxo; onde se observa que para os filtros de diferentes composições crisotila-celulose(eucalipto), uma maior porosidade corresponde a uma maior velocidade de fluxo, em relação a cada uma das composições, e esta observação também é verdadeira para os filtros de composição crisotila-celulose(pinus).

#### 4.3.4- Grau de Saturação

##### 4.3.4.1- Retenção de Azul de Metileno

As Tabelas 23,24 e 25 apresentam os resultados obtidos quanto à retenção de azul de metileno nos filtros ensaiados. É imediato que os filtros contendo crisotila-celulose (eucalipto) são mais eficientes que os de crisotila-celulose(pinus); que o aumento no teor de crisotila diminui a eficiência dos filtros contendo celulose de pinus ou eucalipto, e que a eficiência de um filtro de celulose de pinus

apenas, é menor que a de qualquer um dos filtros mistos.

Estes resultados estão em acordo, no caso de filtros de crisotila-celulose(eucalipto), com os dados de permeabilidade; isto é, a maior permeabilidade, menor retenção. Entretanto, a tendência inversa é observada para filtros de crisotila-celulose(pinus), não havendo nenhuma explicação a priori.

A diminuição de eficiência com o aumento do teor de crisotila é esperada, dado que, no pH de trabalho, tanto crisotila quanto azul de metileno são carregados positivamente. Todavia, este corante foi usado por ser padrão para filtros de ar, de acordo ao British Standard 2831<sup>(76)</sup>.

O grau de retenção é baixo. Com efeito: trabalhos realizados por colega de nosso laboratório, mostram que, para crisotila fibrilizada, a adsorção máxima é de  $1,3 \times 10^{-5}$  moles de azul de metileno por grama de crisotila<sup>(77)</sup>. Desta forma, o valor de  $0,063 \times 10^{-5}$  moles de azul de metileno por grama de crisotila indicado na Tabela 25 mostra que os filtros obtidos aproveitam apenas aproximadamente 5% da capacidade adsortiva da crisotila, nestas condições. Contudo, não foram feitos ensaios comparativos com outros filtros comerciais ainda; estes ensaios permitiriam caracterizar melhor estes filtros.

#### 4.3.4.2- Retenção de Partículas de Látex de Poliestireno Isodispersas.

Os resultados apresentados na Tabela 26 revelam que a eficiência dos filtros, na retenção de partículas de látex de uma solução de 6,5 FTU, é de aproximadamente 97%, e é independente da composição dos filtros e dos mesmos serem constituídos de crisotila somente purificada ou crisotila purificada e ultra-sonificada.

Knight e Ostreicher<sup>(46)</sup> utilizaram soluções aquosas de partículas de látex de 0,109  $\mu\text{m}$  numa escala de 15 a 20 NTU de turbidez inicial, para testar quatro meios filtrantes com formulações, peso e espessura idênticos, variando apenas na natureza da carga. O tipo A era aniônico, e a eficiência de filtração foi zero, para as partículas de látex de 0,109  $\mu$ . Os tipos B, C e D foram tratados com modificadores de carga catiônicos, resultando em remoção quantitativa das partículas de látex por captura eletrocinética e adsorção. Estes resultados verificam o modelo geral de operação para meios filtrantes de carga catiônica, onde observa-se: a) captura eletrocinética e adsorção de partículas contaminantes aniônicas; b) modificação da carga superficial do meio, de catiônico para aniônico, como um resultado da deposição de partículas aniônicas; c) saturação do filtro: os contaminantes aniônicos não serão mais retidos com eficiência.

A Figura 17 mostra o comportamento de filtros de composição crisotila-celulose(pinus) 40% - 60%, na filtração de soluções aquosas de partículas de látex de 6,5 e 27 FTU. Observa-se que para a filtração da solução de partículas de látex de 6,5 FTU, a eficiência dos filtros na retenção das partículas de látex é de aproximadamente 97% e mantém-se constante até um volume de 350 ml ou mais. Para a filtração de uma solução aquosa de partículas de látex de 27 FTU, a eficiência de filtração é de aproximadamente 97% para um volume de filtrado de 100 ml. Entretanto, conforme aumenta-se o volume de solução a ser filtrado, a eficiência de retenção de partículas de látex diminui, visto que, a turbidez do filtrado aumenta.

## 5- Discussão Geral

O objetivo principal de nossa pesquisa é a obtenção de filtros esterilizantes e apirogenizantes a partir de crisotilas brasileiras. Este objetivo, foi atingido, em parte, com o trabalho relatado nesta Tese.

Obteve-se filtros a partir de matéria-prima nacional, cujas propriedades de porosidade, vazão e permeabilidade permitem classificá-los como de profundidade, na faixa apropriada para esterilização, conforme dados das Tabelas 6,7,17,19,20,21 e 22. Desde que todas as operações envolvidas na obtenção destes filtros, no laboratório, podem ser utilizadas em escala aumentada, não esperamos que ocorram dificuldades especiais na produção destes filtros em maior escala.

Dois ensaios fundamentais não foram feitos: ensaios de esterilidade e apirogenicidade do filtrado; estes ensaios, para ter confiabilidade, devem ser realizados em laboratórios oficiais. Esperamos contar com esses dados, à brevidade, para dar continuação ao trabalho.

## 6- Conclusões

Os processos de purificação e fibrilização da crisotila comercial tipo 5RL empregados neste trabalho, removem 38% de material, seja através de agitação simples, ou agitação mecânica, ou ultra-sonificação.

Os filtros de crisotila-celulose obtidos podem ser classificados como filtros de profundidade pela sua baixa permeabilidade, e conseqüentemente baixa velocidade de fluxo.

Os filtros de composição crisotila-celulose(eucalipto) 40% -60% apresentam uma menor permeabilidade, com um maior grau de saturação; entretanto, filtros de composição crisotila-celulose(pinus) 40% - 60% apresentam uma maior permeabilidade, com um maior grau de saturação.

Os filtros contendo crisotila-celulose(eucalipto) são mais eficientes, quanto ao grau de saturação utilizando-se azul de metileno, do que os filtros de crisotila-celulose(pinus).

O grau de saturação utilizando-se azul de metileno, de filtros de composição crisotila-celulose(eucalipto) 40% - 60%, em relação a filtros de composição 60% -40%, é 46% maior; e para filtros de composição crisotila-celulose(pinus) 40% - 60%, em relação a filtros de composição 60% - 40%, é 48% maior.

A retenção de partículas de látex é de aproximadamente 97% para um volume de filtrado de 50ml, e é independente da composição dos filtros.

## 7- Referências.

- 1- Hendry, N.W.- The Geology, and Major Uses of Asbestos.- *Ann. N. Y. Acad. Sci.* - 132,12,1965.
- 2- Gaze, R.- The Physical and Molecular Structure of Asbestos.- *Ann. N. Y. Acad. Sci.* - 132, 23, 1965.
- 3- Speil, S. e Leineweber, J.P.- Asbestos Minerals in Modern Technology- *Environ. Res.* - 2, 166,1969.
- 4- Souza Santos, P.- *Tecnologia de Argilas*- Edgard Blucher, São Paulo, 1975, Vol.2, Cap.31, p.743.
- 5- Whittaker, E.J.W.- Chrysotile Fibers- Filled or Hollow Tubes?- *Chem. Eng. News.* - p.34, 30 de dezembro de 1963.
- 6- Turkevich, J. e Hillier, J.- Eletron Microscopy of Colloidal Systems.- *Anal. Chem.* - 21, 475,1949.
- 7- Yada, K.- Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope.- *Acta Cryst.* - 23,704,1967.
- 8- Deer, W. A., Howie, R.A. e Zussman, J.- *Minaerais Constituintes das Rochas*- Uma Introdução- Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa,

1966, Part e III, p.270.

9- Sinclair, W.E. - *Asbestos - Its Origin, Production and Utilization* - Mining Publication Ltd, London, 1959.

10- Pundsack, F.L. - The Properties of Asbestos. I. The Colloidal and Surface Chemistry of Chrysotile. - *J. Phys. Chem.* - 59, 892, 1955.

11- Pundsack, F.L. e Reimschuessel, G. - The Properties of Asbestos. III. Basicity of Chrysotile Suspensions. - *J. Phys. Chem.* - 60, 1218, 1956.

12- Ryznar, J.W., Greon, J. e Winsterstein, M.G. - Determination of the pH of Saturation of Magnesium Hydroxide. - *Ind. Eng. Chem.* - 38, 1057, 1946.

13- Martinez, E. e Zucker, G.L. - Asbestos Ore Body Minerals Studied by Zeta Potential Measurements. - *J. Phys. Chem.* - 64, 924, 1960

14- Schiller, J.E., Payne, S.L. e Khalafalla, S.E. - Surface Charge Heterogeneity in Amphibole Cleavage Fragments and Asbestos Fibers. - *Science* - 209, 1530, 1980.

15- Young, G.J. e Healey, F.H. - The Physical Structure of Asbestos. - *J. Phys. Chem.* - 58, 881, 1954.

- 16- Naumaru, A.W. e Dresher, W.H. - The Morphology of Chrysotile Asbestos as Inferred from Nitrogen Adsorption Data. - *Am. Mineral.* - 51, 711, 1966.
- 17- Parizotto, O., Comerlato, M.H., Pedroso, P.R. e Joekes, I. - Caracterização e Modificação de Crisotila Comercial para uso em Filtros de Profundidade. - 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. - p. 501, 1988.
- 18- *Mineral Facts and Problems*- 1985- Bureau of Mines- United States Department of the Interior- p. 53.
- 19- *Anuário Estatístico do Brasil 1987/1988*, IBGE, Rio de Janeiro, Vol. 48, p. 375.
- 20- *Anuário Mineral Brasileiro - 1987*. Ministério das Minas e Energia- Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 129.
- 21- *Minerals Yearbook - 1984*, Vol. I- Metals and Minerals- Bureau of Mines, p. 119.
- 22- D'Almeida, M.L.O. - *Celulose e Papel- Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*- editado por SENAI e IPT, São Paulo, 1981, Vol. I, Cap. III, p. 43.

23- *ibid*, Cap. II, p. 13.

24- Kirk, R.e. & Othmer, D.F.- *Encyclopedia of Chemical Technology*- 2<sup>a</sup>edição, Intersciences, New York, 1964, Vol. 4, p. 594.

25- Ref. 22, Cap. III, p. 48.

26- Ref.24, p. 598.

27- Ref.22, Cap. III, p. 50.

28- Browning, B.L.- *The Chemistry of Wood*- Intersciences, New York, 1963, Cap. 4, p. 135.

29- Fan, L.T., Lee, Y.H. e Beardmore, D.H.- Major Chemical and Physical Features of Cellulosics Materials as Substrates for Enzymatic Hydrolysis.- *Adv.Biochem.Eng.* - 14, 10, 1980.

30- Foust, A.S., et all - *Principio das Operações Unitárias*- 2<sup>a</sup> edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982, p. 579.

31- Schweitzer, P.A.- *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*- McGraw Hill, New York, 1979, Part Four.

32- Perry, R.H. e Chilton, C.H. - *Chemical Engineers' Handbook*, 5<sup>a</sup> edição, McGraw Hill, London, 1973, p. 19-63.

33- Gregory, J. - *Solid-Liquid Separation*- 1<sup>a</sup>edição, Ellis Horwood Limited, London, 1984, Cap. 19, p.273.

34- Raistrick, J.H. - The Adsorptive Filtration of Liquids. - *Filt.Separ.* - 18, 149, 1981.

35- Raistrick, J.H. - The Relevance of Zeta Potential to the Filtration of Small Particles from Potable Liquids. - *Filt.Separ.* - 20, 124, 1983.

36- Orr, C. - *Filtration- Principles and Practices*- Part I- Marcel Dekker, New York, 1977, Cap.2, p. 172.

37- Harrop, J.A. e Stenhouse, J.I.T. - The Theoretical Prediction of Inertial Impaction Efficiencies in Fibrous Filters. - *Chem.Eng.Sci.* - 24, 1475, 1969.

38- Ref. 36, Cap.2, p. 193.

39- Groove, M. e Daveloose, F. - Structure and Performance of Filter Media- *Filt.Separ.* - 10, 425, 1982.

- 40- Davies, C.N. - The Separation of Airborne Dust and Particles. - *Proc. Inst. Mech. Eng. - B*, 1, 185, 1952.
- 41- Ison, C.R. e Ives, K.J. - Removal Mechanisms in Deep Bed Filtration. - *Chem. Eng. Sci.* - 24, 717, 1969.
- 42- Fiore, J.V. e Babineau, R.A. - Filtration- An Old Process with a New Look. - *Food Technol.* - 33, 67, 1979.
- 43- Fitzpatrick, J.A. e Speilman, L.A. - Filtration of Aqueous Latex Suspensions Through Beds of Glass Spheres. - *J. Colloid Int. Sci.* - 43, 350, 1973.
- 44- Speilman, L.A. e Cukor, P.M. - Deposition of Non- Brownian Particles Under Colloidal Forces. - *J. Colloid Int. Sci.* - 43, 51, 1973.
- 45- Hunter, R.J. e Alexander, A.E. - Surface Properties and Flow Behavior of Kaolinite Part III- Flow of Kaolinite Sols Through a Silica Column. - *J. Colloid Sci.* - 18, 846, 1963.
- 46- Knight, R.A. e Ostreicher, E.A. - Measuring the Electrokinetic Properties of Charged Filter Media. - *Filt. Separ.* - 18, 30, 1981.
- 47- Wnek, W. - Eletrokinetic and Chemical Aspects of Water

Filtration. - *Filt. Separ.* - 11, 237, 1974.

48- Purchas, D.B. - *Industrial Filtration of Liquids*- 2<sup>a</sup> edição, Leonard Hills Books, London, 1971, Cap.3.

49- Brewer, P. - *Sheet Filtration to the Pharmaceutical and Food Industries.* - *Filt. Separ.* - 18, 242, 1981.

50- *Thomas Scientific- Scientific Apparatus and Reagents*- Arthur H. Thomas Company, 84/85.

51- Suttle, H.K. - *Process Engineering Technique Evaluation- Filtration.* - Morgan-Grampion (Publishers) Ltd, 1969, Cap.3.

52- Purchas, D.B. - *Art, Science and Filter Media- 1.* - *Filt. Separ.* - 17, 253, 1980.

53- Shackleton, R. - *Recent Advances in Beverage Filtration.* - *Filt. Separ.* - 14, 632, 1977.

54- AMF do Brasil S.A. - *Meio Filtrante Zeta Plus: catálogo informativo.*

55- Orr, C. - *Filtration- Principles and Practices- Part II*- Marcel Dekker, New York, 1977, Cap.3, p. 131-139.

- 56- Vogel, A.I. - *Química Analítica Quantitativa*- 2ª edição, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1969, p.901-905.
- 57- Hessler, L.E. e Power, R.E. - The Use of Iodine Adsorption as a Measure of Cellulose Fiber Crystallinity.- *Textile Research J.* - 24, 822, 1954.
- 58- Kolthoff, I.M. e Elving, P.J. - *Treatise on Analytical Chemistry*- Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1976, Part 1, p. 4595-4598.
- 59- Coulson, J.M. e Richardson, J.F. - *Chemical Engineering*- 2ª edição, Pergamon-Press, Oxford, 1968, Cap.1, p.2.
- 60- Ref. 55, Cap.6, p.306.
- 61- Eitel, W. - *Silicate Science*- Academic Press, New York, 1964.
- 62- Luoma, G.A., Yee, L.K. e Rowland, R. - Determination of Microgram Amounts of Asbestos in Mixtures by Infrared Spectrometry.- *Anal.Chem.* - 54, 2140, 1982.
- 63- Atkinson, R.J. - Chrysotile Asbestos: Colloidal Silica Surfaces in Acidified Suspensions.- *J.Colloid Int.Sci.* - 42, 624, 1973.

64- Michaels, A.S. - Deflocculation of Kaolinite by Alkali Polyphosphates. - *Ind. Eng. Chem.* - 50, 951, 1958.

65- Ref. 4, Vol. 1.

66- Ref. 28, p. 137-138.

67- Ref. 55, Cap. 3, p. 147.

68- Ref. 36, Cap. 1, p. 16.

69- McCabe, W.L. e Smith, J.C. - *Operaciones Básicas de Ingeniería Química* - Editorial Reverté, Barcelona, 1981.

70- Martinez, E. The Effect of Particle Size on the Thermal Properties of Serpentine Minerals. - *Am. Mineral.* - 46, 901, 1961.

71- Spurny, K.R., Stöber, W., Opiela, H. e Weiss, G. - On the Problem of Milling and Ultrasonic Treatment of Asbestos and Glass Fibers in Biological and Analytical Applications. - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 41, 198, 1980.

72- Assuncao, J. e Corn, M. - The Effects of Milling on Diameters and Lengths of Fibrous Glass and Chrysotile Asbestos Fibers. - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* - 36, 811, 1975.

73- Langer, A.M., Wolff, M.S., Rohl, A.N., Selikoff, I.J.-  
Variation of Properties of Chrysotile Asbestos Subjected to  
Milling.- *J. Toxicol. Environ. Health.* - 4, 173, 1978.

74- Billings, C.E., et all- *Handbook of Fabric Filters Technology.*  
*Vol. I. Fabric Filter Systems Study.* - C.G.A. Corporation, Bedford,  
Massachusetts, 1970, Cap.2.

75- Raistrick, J.H.- Advantages of Adsorptive Filtration.-  
*Filt. Separ.* - 23, 354, 1986.

76- Ref. 36, Cap.3, p.260.

77- Parizotto, O.- *Crisotilas Naturais Brasileiras: Ativação da  
Superfície e Aplicação na Imobilização de Biocatalizadores.* - Tese  
de Mestrado- I.Q. Unicamp (1989).