

"Este exemplar corresponde a redação final da
Tese defendida por Osvaldo Parizotto Junior e
aprovada pela comissão julgadora".
Campinas, 29 de outubro de 1989.



Inés Joekes

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

CRISOTILAS NATURAIS BRASILEIRAS
ATIVACÃO DA SUPERFÍCIE E APLICAÇÃO
NA IMOBILIZAÇÃO DE BIOCATALISADORES

Tese de Mestrado

Osvaldo Parizotto Júnior

Campinas - 1989

Aos meus pais, que sempre

me incentivaram

AGRADECIMENTOS

- a Inês, pela grande amizade, incentivo e orientação
- aos amigos e colegas do grupo: Ana Maria, Ana Marta, Adriana, Jacinta, Paulinho, Sirnei, Soraya, Sérgio, Zoega, Zuca e Maria Helena
- ao CNPq e Unicamp, pelo apoio financeiro
- ao Instituto de Química pela oportunidade oferecida
- a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho

INDICE

Resumo

Abstract

I- Introdução

.1- História e classificação.....	01
.2- Natureza Mineralógica.....	02
.3- Mineração.....	04
.4- Etapas do processamento.....	05
.1- Britagem e secagem.....	05
.2- Beneficiamento	05
.5- Estrutura cristalina.....	08
.6- Propriedades de superfície.....	13
.1- Origem e classificação dos efeitos eletroci- néticos.....	13
.2- Mecanismos de desenvolvimento de cargas na interface entre duas fases.....	17
.3- Isotermas de adsorção.....	18
.4- Propriedades de superfícies de crisotilas....	23
.7- Propriedades térmicas, mecânicas e químicas.....	32
.8- Perspectivas para o uso da crisotila como suporte na imobilização de biocatalisadores.....	37
.1- Processos de imobilização para fins catali- ticos.....	37
.2- A crisotila como suporte.....	39
.9- Objetivos.....	40

II- Parte experimental

.1- Materiais e reagentes	41
.2- Equipamentos.....	41
.3- Metodologia.....	42
.1- Lavagem sobre peneira Tyler 250.....	42
.2- Tratamento com ultra-som.....	43
.3- Tratamento com ultra-som a pH controlado...	44
.4- Obtenção do espectro de absorção de azul de metileno.....	44
.5- Determinação da cinética de adsorção de azul de metileno sobre a superfície de crisotila.....	45
.6- Obtenção da curva de calibração colorimé- trica para soluções de azul de metileno ...	45
.7- Obtenção das isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila.....	46
.8- Obtenção das curvas de sedimentação vs tempo para suspensões de crisotila	48
.9- Obtenção da condutividade e pH em sobre- nadantes de suspensões de crisotila.....	49
.10-Obtenção do teor de Mg^{2+} em sobrenadantes de suspensões de crisotila.....	50
.11-Obtenção da curva de calibração de turbi- dez vs concentração de "Saccharomyces cerevisiae".....	51
.12-Obtenção das isotermas de adsorção de "Saccharomyces cerevisiae" sobre crisotila.	53

.13-Imobilização de "Saccharomyces cerevisiae"	
sobre crisotila.....	54
.14-Verificação da atividade de "Saccharomyces	
cerevisiae" imobilizado e desidratado.....	55

III- Resultados

.1- Medidas da concentração de azul de metileno	
em solução.....	57
.1- Espectro de absorção do azul de metileno...	57
.2- Cinética de adsorção de azul de metileno	
sobre a superfície da crisotila in natura.....	58
.1- Curva de calibração colorimétrica para	
a absorbância de azul de metileno a	
660 nm, em função da sua concentração.....	60
.3- Isotermas de adsorção de azul de metileno	
sobre crisotila	61
.1- Isotermas de adsorção de azul de meti-	
leno sobre crisotila in natura.....	61
.2- Isotermas de adsorção de azul de meti-	
leno sobre crisotila lavada.....	66
.3- Isotermas de adsorção de azul de meti-	
leno sobre crisotila SRL lavada e	
ultrassonificada.....	69
.4- Isotermas de adsorção de azul de meti-	
leno sobre crisotila lavada e	
ultrassonificada em pH controlado.....	74
.4- Estudo da velocidade de sedimentação de	
suspensões de crisotila.....	79

.5-	Estudo da variação da capacidade de adsorção em função do tempo de exposição ao ultrassom.....	81
.6-	Estudo da variação da capacidade de adsorção em função da concentração do tampão usado na ultrassonificação.....	86
.7-	Análise do sistema crisotila/H ₂ O.....	91
.8-	Estudo da imobilização de "Saccharomyces cerevisiae" sobre crisotila ativada.....	95
IV- Discussão		
.1-	Considerações sobre a aplicação do método de adsorção de azul de metileno e do modelo de Langmuir ao estudo da fibrilização de crisotila.....	101
.2-	Fibrilização por ultrassonificação.....	105
.3-	O sistema crisotila/H ₂ O.....	107
.4-	A crisotila como suporte.....	109
V-	Conclusões e perspectivas.....	112
VI-	Referências.....	114

CRISOTILAS NATURAIS BRASILEIRAS: ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE E APLICAÇÃO NA IMOBILIZAÇÃO DE BIOCATALISADORES.

Por: Osvaldo Parizotto Junior

Orientadora: Prof. Dra. Inés Joeques

RESUMO

Crisotila é um argilo-mineral de estrutura lamelar serpentinizada em fibrilas cilíndricas, de diâmetro externo da ordem de 50 nm, e potencial zeta positivo. A crisotila natural consiste de feixes destas fibrilas, mais ou menos densamente empacotadas, contendo quantidades variáveis de impurezas diversas. As características das fibrilas indicam que se trata de um material com alta energia livre superficial; entretanto na forma natural, sua atividade é baixa.

A crisotila natural brasileira foi purificada, retirando-se as impurezas e o pó de amianto. O processo de fibrilização foi avaliado por medidas da capacidade de monocamada (V_m), que foram feitas por adsorção de azul de metileno em solução. Foi estudado o grau de fibrilização obtido, por jateamento de água e por ultrassonificação. O método de fibrilização por ultrassonificação em condições controladas causa um aumento de V_m proporcional ao tempo de exposição; por exemplo: após 30 minutos de ultrassonificação a 250 kHz obteve-se um aumento relativo de 60% de V_m .

A superfície foi ativada por ultrassonificação na presença de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio equimolar. Observou-se dependência de V_m com a concentração do tampão, a baixas concentrações, e saturação da superfície a concentrações altas. Tipicamente, após 30 minutos de ultrassonificação a 250 kHz em tampão $3,3 \times 10^{-2}$ M, V_m aumenta 75% com respeito à crisotila in natura. Este valor corresponde a uma área superficial relativa de 24% da área teórica calculada para as fibrilas.

A crisotila ativada foi utilizada em ensaios de fixação de "*Saccharomyces cerevisiae*". Das isotermas de adsorção obtidas, a capacidade de adsorção, a 25°C, é de 0,9 g por grama de crisotila, indicando que este suporte tem eficiência comparável aos melhores do mercado. Ensaios qualitativos mostraram que a atividade e o tempo de vida do biocatalisador suportado são comparáveis às das células não suportadas.

BRAZILIAN CHRYSOTILE ASBESTOS: SURFACE ACTIVATION AND APPLICATION IN THE IMMOBILIZATION OF BIOCATALYSTS

By: Osvaldo Parizotto Junior

Supervisor by: Inés Joeques

ABSTRACT

Chrysotile asbestos is a clay mineral having a lamellar structure coiled in cilindric fibriles of 50 nm in external diameter and showing a positive zeta potencial. Natural chrysotile asbestos is composed by bundles of this fibriles, more or less densely packed, containing varying quantities of several impurities. Because of its fibrillar nature, this material should have a high surface free energy; however, in the natural state, its activity is low.

Brazilian chrysotile asbestos was purified removing the free impurities and the powdered material. Fibrilization was assessed by monolayer adsorption capacity (V_m), through methylene blue adsorption from solution. The fibrilization degree obtained by jet-water and ultrasonification was studied. It is show that in controlled conditions, an increase in V_m proportional to the time of treatment is obtained; for instance: after 30 min. ultrasonification at 250 kHz, V_m increased 60% in relation to the original sample.

Surface activation was accomplished by ultrasonification in equimolar acetic acid/sodium acetate buffer. A dependence of V_m with the buffer concentration was observed, for low concentrations, and saturation at higher values. Typically, after 30 min. of ultrasonification at 250 kHz in $3,3 \times 10^{-2}$ M buffer, V_m increased 75% in relation to the original material. This value is roughly 25% of the theoretically expected geometrical surface area of the fibriles.

The activated chrysotile asbestos was used to support "*Saccharomyces cerevisiae*". Adsorption isotherms showed an adsorption capacity of 0,9 g per gram of chrysotile, at 25° C, showing that this material has a supporting efficiency comparable with the bests in the market, qualitative results show that the supported biocatalist activity and life-time are comparable to the free yeast.

I-INTRODUÇÃO

I.1- HISTÓRIA E CLASSIFICAÇÃO

As palavras amianto e asbestos são termos comerciais aplicáveis a silicatos fibrosos encontrados na natureza, e ambas são derivadas de palavras gregas que significam respectivamente incorruptível e incombustível, demonstrando as propriedades físicas destas fibras minerais.

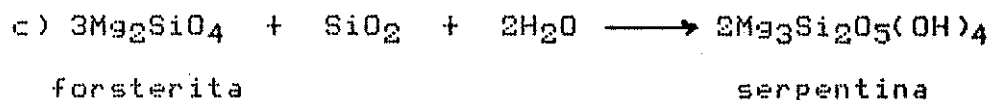
As primeiras referências históricas sobre estas fibras datam das civilizações gregas e egípcias, que se utilizavam deste material sob a forma de tapetes e tecidos.

Existem diversas variedades de amiantos, distinguindo-se umas das outras quer pelas propriedades físicas, quer pelas suas composições químicas e mineralógicas.

Os minerais asbestiformes, como são chamados, são divididos em duas classes de acordo com suas estruturas cristalinas: os anfibólios e as serpentinas (1).

São conhecidas cinco variedades de anfibólios asbestiformes a saber: crocidolita, amosita, antofilita, tremolita e actinolita. Já na classe das serpentinas existem a lizardita, antigorita e crisotila.

A crisotila é a variedade de maior importância comercial, correspondendo a 96% do total da produção mundial de asbestos e é o objeto de estudo deste trabalho.



A crisotila formada a partir de rochas ultrabásicas de origem vulcânica, muito provavelmente, foi resultada de duas transformações metamórficas que ocorreram separadamente.

Um primeiro estágio envolveu a formação da serpentina por alterações hidrotermais da rocha a partir da qual ela foi originada, e num segundo estágio ela foi recristalizada a partir de solução aquosa e reprecipitada nas fissuras existentes na rocha matriz.

Na maioria dos casos as fibras são dispostas em feixes paralelos e orientados no sentido transversal às fissuras da rocha matriz, de onde é chamada de "cross", no entanto, orientação paralela às fissuras, bem como fibras sem orientação muito definida são também conhecidas.

As propriedades físico-químicas das crisotilas dependem tanto do grau de substituição isomórfica que ocorre no retículo cristalino, como das condições nas quais se deu o fenômeno de serpentinização, sendo portanto variáveis de acordo com o jazimento no qual se encontram.

I.3- MINERAÇÃO

é de fundamental importância o conhecimento das várias etapas da mineração da crisotila, bem como a classificação das fibras comerciais, como ponto de partida para se delinear tratamentos que visem a melhoria de determinadas propriedades destas fibras.

No caso da mina de Canabrava, em Uruaçu (GO) de onde são provenientes as amostras estudadas, o desmonte da jazida é feito a céu aberto.

A jazida encontra-se toda mapeada e, dependendo do tipo comercial que se deseja produzir, faz-se o desmonte em várias frentes, misturando-se o material para o processamento, que é todo ele realizado a seco.

O processamento do amianto, nada mais é em sua essência que a separação física das fibras minerais de sua rocha hospedeira estéril, respeitando, dentro do possível, o comprimento natural das mesmas.

A alimentação de uma instalação industrial é normalmente constituída de uma mistura de diferentes tipos de minérios, provenientes das várias frentes da lavra, sendo que cada uma delas possui características próprias no que tange a resistência, impurezas, umidade, etc.. Estas condições tornam, na prática, impossível a elaboração de um fluxograma completamente fixo e rígido; ao contrário, todos os circuitos devem ser ajustáveis, de tal forma a sempre adequar as variações do material de partida, proporcionando assim, a obtenção de um produto final uniforme e den-

tro das especificações desejadas.

I.4-ETAPAS DO PROCESSAMENTO

I.4.1-Britagem e secagem

O produto do desmonte é introduzido inicialmente no que pode ser chamado de britador primário, que é constituído de mandíbulas de 48x60 polegadas e é o tipo mais comum utilizado nas primeiras reduções dos blocos provenientes do desmonte.

A redução do minério nos britadores primários é feita até aproximadamente 7 polegadas, e este material segue normalmente para a britagem secundária, que é feita em britadores cônicos, com abertura mínima de saída entre 3/4 e 1/2 polegadas.

O material assim produzido pelo sistema de britagem segue através de uma correia transportadora a um sistema de secagem.

I.4.2-Beneficiamento

O beneficiamento do amianto pode ser dividido em três sequências de operações:

- a- circuito das rochas
- b- circuito das fibras
- c- circuito de classificação

O circuito das rochas é o responsável pela separação das fibras da rocha matriz através de sucessivos impactadores, peneiramento e aspiração das fibras.

As fibras aspiradas do circuito das rochas, sofrem novos impactos, peneiramentos, ciclonagens, etc., para maior abertura dos feixes, no chamado circuito das fibras.

No circuito de classificação as fibras passam por novos peneiramentos e desfibramentos em aparelhos chamados de "trommels" e "dusters", além de novas peneiras vibratórias.

A seção de beneficiamento da SAMA ocupa uma área construída de 925 m² em planta, possuindo quatro andares principais com alguns níveis intermediários.

A usina possui uma capacidade nominal para tratar 3000 t de minério por dia (3). O sistema foi projetado e construído pela Amiantifera Balangero S.A. de Milão, Itália, quem também realizou os primeiros testes industriais para sanar possíveis distorções.

As reservas, já completamente mapeadas, alcançam a casa das 3.000.000 t de fibras, e possuem um rendimento aproximado de 9 a 10% de minério em relação a quantidade de rocha estéril e solo removido.

A classificação do tipo comercial das crisotilas obtidas nas diversas linhas de processamento, é feita segundo o "Padrão de Classificação Canadense", que basicamente consiste em ensaiar as amostras num aparelho denominado "Quebec Standard Testing Machine", que consiste de três peneiras sobrepostas de respectivamente 1/2 polegada, 4 mesh e 10 mesh, além de um fundo pa-

ra coleta do material mais fino. São colocadas 16 onças da amostra seca, que é classificada pela fração retida em cada peneira após vibração por um determinado período de tempo. Existem também outras classificações como a Rodésiana e a Soviética; porém, a Canadense é a mais utilizada nas transações comerciais realizadas internacionalmente.

No caso da amostra que foi estudada, consta de fibras de classificação Canadense SR, que pertence ao grupo das fibras que são utilizadas principalmente para confecção de papéis e papéis; porém são colocadas no circuito de classificação apenas fibras longas, de onde vem a denominação SRL.

Os laboratórios de controle de qualidade da mina de Canabrava dispõem ainda dos equipamentos e procedimentos tradicionalmente utilizados na indústria amiantífera, para a realização de vários outros tipos de ensaios, como por exemplo:

- Método Ro Tap (Ro Tap Screen Analysis)
- Classificador Turner & Newall
- Teste de lavagem
- Compressibilidade e elasticidade
- Densidade aparente
- Unidade de resistência mecânica
- Saturação com resina
- Teor de umidade
- Saturação com querosene
- Teste de magnetita

I.5- ESTRUTURA CRISTALINA

Os argilo-minerais do grupo das serpentinas e respectivas nomenclaturas foram estudados e classificados por Zussman et al (4).

Diversos argilo-minerais estão incluídos na classificação apresentada como substâncias isomórficas dentro da fórmula mínima idealizada $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$:

- a-Lizardita ou orto-serpentina, de uma camada; tem textura lamelar e é o principal componente da rocha denominada serpentinito.
- b-Crisotilas clino-orto e para; diferem entre si nas dimensões e morfologia da cela unitária.
- c-Orto-serpentina, de seis camadas; pode ocorrer tanto com textura fibrosa como maciça.
- d-Antigoritas e picrolitas, que são constituídas por placas onduladas, sendo que duas das dimensões de sua cela unitária são coincidentes com as da crisotila, porém a terceira é muito maior e variável, indo desde 18,5 Å até 100 Å, enquanto a da crisotila tem o valor de 9,2 Å.

A estrutura cristalina da crisotila foi determinada pela primeira vez por Warren e Bragg (5), como sendo similar à dos anfibólios. Esta idéia inicial foi interpretada como sendo incorreta, e ficou estabelecido mais tarde que todo mineral do tipo serpentina possui camadas compostas do tipo $[Si_2O_5]$ tetraédrico, conhecidas como tridimita, e $Mg(OH)_2$ octaédrico, chamada de brucita, dando um complexo de caráter polar.

De grande importância na investigação da estrutura da crisotila foi o avanço no conhecimento de sua morfologia, com o auxílio de microscopia eletrônica (6).

Apesar da estrutura fibrosa, a estrutura lamelar da crisotila é um reticulado planar pseudo-hexagonal de tetraédros de SiO_4 ligados entre si com parâmetros aproximados $a = 5,4\text{\AA}$ e $b = 9,2\text{\AA}$.

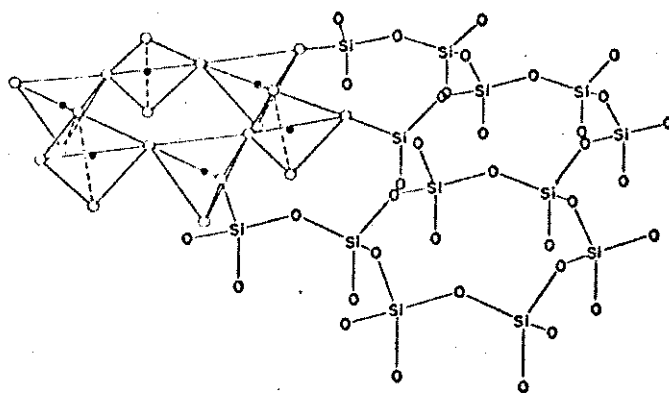


Figura 1-Representação de uma camada de tridimita.

Todos os tetraédros no plano ou folha de tridimita estão voltados para o mesmo lado, e ligados a eles se encontra a camada de brucita octaédrica, onde de um lado apenas duas de cada três hidroxilas estão substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraédros de SiO_4 .

As dimensões das camadas de brucita e tridimita são diferentes: em uma cela orto-hexagonal $a = 5,4\text{\AA}$ e $b = 9,3\text{\AA}$ para a

brucita, e $a = 5,0\text{\AA}$ e $b = 8,7\text{\AA}$ para a tridimita. Desta forma, ocorre um desemparelhamento ou "mis-matching", que leva ao encurvamento da camada composta brucita-tridimita, com os componentes tetraédricos do lado interno da curvatura.

Este tipo de distorção estrutural originada por tensões na rede cristalina foi originalmente descrito por Linus Pauling (52), e, no caso da crisotila, esta tensão leva essas camadas compostas a se enrolarem, dando origem a uma fibrila unitária.

Cada fibrila possui de 8 a 12 camadas de brucita-tridimita, variando de acordo com a procedência, e possuindo também diâmetros externos que variam de 15 até 50 nm. O lado externo das fibrilas é constituído de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

O politipismo dos minerais serpentínicos é ligado às condições nas quais ocorreu a cristalização, e é um problema de difícil caracterização uma vez que estas substâncias possuem estruturas muito semelhantes.

O grau de substituição isomórfica no retículo cristalino dos serpentinitos influencia diretamente o arranjo cilíndrico, e isto pode ser demonstrado esquematicamente para os silicatos de duas camadas, onde pode até haver uma inversão no sentido da curvatura, como acontece da crisotila (a) para a Halloisita (c), na figura abaixo.

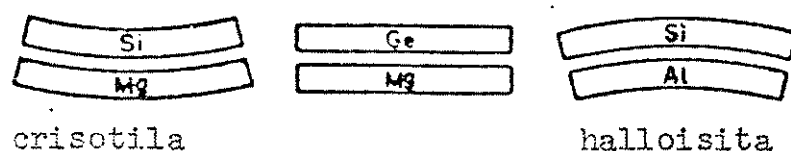


Figura 2- Esquema mostrando a variação da curvatura de silicatos de duas camadas.

No caso da crisotila de Uruaçu, o diâmetro é da ordem de 50nm, tendo a parede 75 Å de espessura, o que corresponde a dez a onze vezes o espaçamento basal de 7,3 Å que aparece na difração de raios X pelo método do pó (7). A cela unitária tem as dimensões $a=5,3$ Å, $b=9,2$ Å e $c=14,6$ Å, sendo que a direção do comprimento da fibrila é a de a .

A massa específica calculada dessa cela unitária é de $2,56\text{g/cm}^3$, concordando com os valores obtidos experimentalmente (8).

Existiu uma certa controvérsia na literatura a respeito da estrutura de "framework" da fibrila de crisotila, que foi esclarecida por Yada (6), que descartou a hipótese da fibrila ser perfeitamente tubular e cilíndrica, confirmando a forma espiralada através de observações de cortes transversais das mesmas, ao microscópio eletrônico de alta resolução.

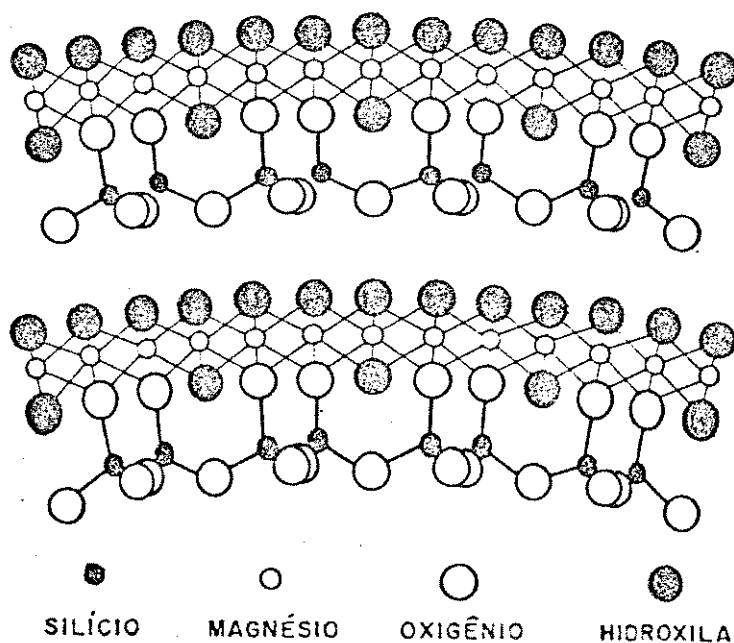


Figura 3-Esquema de parte de uma camada da parêde de uma fibrila de crisotila.

A Tabela 1 mostra a composição de amostras representativas de crisotila de diferentes localidades, comparadas à composição teórica desse mineral

Tabela 1: Composição de amostras representativas de crisotila de diferentes localidades.

Componente	Teórico	Quebec	África	URSS	Califórnia	Arizona	Uruaçu
SiO ₂	43,4	44,1	41,83	42,09	38,4	41,07	41,08
MgO	43,5	41,6	41,39	41,68	39,9	42,35	38,00
Fe ₂ O ₃	---	0,92	1,29	4,01	1,1	0,42	4,50
FeO	---	0,80	0,08	---	2,4	0,14	0,10
Al ₂ O ₃	---	0,34	0,30	0,79	0,44	0,55	2,50
Cr ₂ O ₃	---	0,019	---	---	0,31	0,03	---
NiO	---	0,010	---	---	0,18	tr	---
Mn ₂ O ₃	---	0,030	0,04	---	0,10	0,07	---
CaO	---	0,04	tr	---	0,96	1,02	tr
TiO ₂	---	0,01	0,02	---	0,05	0,01	0,04
Mg ₂ SiO ₄	---	0,06	---	---	0,04	tr	0,03
K ₂ O	---	0,04	---	---	0,04	0,03	0,03
H ₂ O	13,1	13,2	13,66	12,9	14,0	13,97	13,3
TOTAL	100,0	101,2	98,6	101,5	97,9	99,7	99,6

Os dados referentes à crisotila de Uruaçu foram obtidos de (8) e os demais de (9).

1.6-PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

1.6.1-Origem e classificação dos efeitos eletrocinéticos

Quando duas fases são colocadas em contacto, em geral aparece uma diferença de potencial entre elas e, se uma dessas fases for um líquido polar, como por exemplo a água (dipolar), essas moléculas tendem a ficar orientadas numa direção particular, gerando então, na interface, uma diferença de potencial.

Se existirem ions ou excesso de elétrons em uma, ou ambas as fases, ou ainda grupos ionogênicos, haverá uma tendência das cargas elétricas se distribuírem de maneira não uniforme nas proximidades dessa interface e, se existir um excesso de cargas de um determinado sinal na superfície da fase I, haverá uma distribuição que procure contrabalancear este excesso, na fase adjacente II.

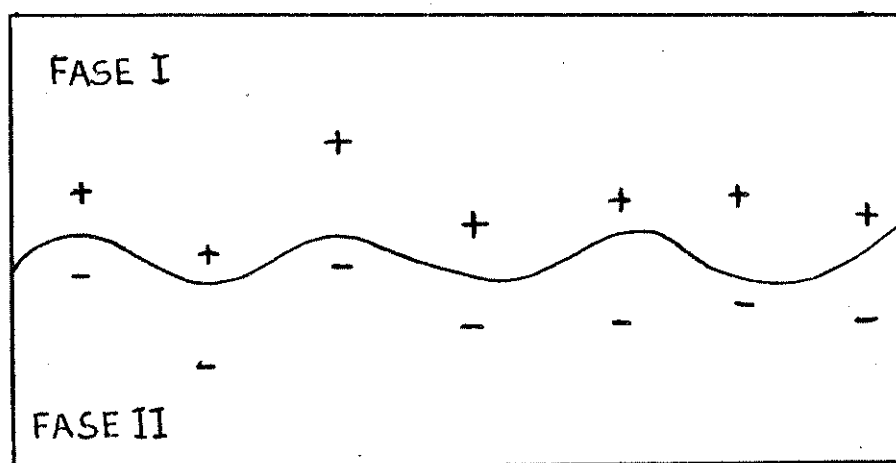


Figura 4-Distribuição possível numa interface entre duas fases, onde é mostrado apenas o excesso de cargas em cada fase.

O conhecimento dos processos eletrocinéticos é de extrema importância para o entendimento de uma grande variedade de fenômenos naturais, e particularmente, na química coloidal e eletroquímica. Fenômenos como a cinética de um eletrôdo, eletrocatalise, corrosão, crescimento de cristais, adsorção e estabilidade

coloidal, não podem ser completamente entendidos, sem o conhecimento da distribuição de cargas e dipolos na região da interface entre as duas fases em contacto.

Quando uma dessas duas fases se movimenta tangenciando a outra, observa-se alguns fenómenos que são comumente chamados de efeitos eletrocinéticos, e podem ser classificados em quatro tipos, dependendo da forma na qual este movimento é induzido. São eles: eletroforese, eletrosmose, potencial de fluxo e potencial de sedimentação.

a-Eletroforese: se uma das fases consiste de um líquido ou um gás, e a outra de partículas sólidas ou líquidas suspensas, então estas partículas podem ser induzidas a se movimentarem, ao se aplicar um campo elétrico através do sistema. Medidas da velocidade destas partículas sob um campo externo conhecido, dão informações a respeito da sua carga elétrica líquida ou seu potencial superficial, com relação ao meio de suspensão.

b-Eletrosmose: este efeito aparece quando a fase sólida permanece estacionária, e a fase líquida que a envolve se movimenta como resposta a um campo elétrico aplicado. Medidas da velocidade do líquido, ou volume de líquido transportado por unidade de corrente, dão informações a respeito da carga elétrica líquida ou potencial superficial com relação ao meio.

c-Potencial de fluxo: se, ao invés de se aplicar um campo elétrico para causar o movimento do líquido, for aplicado um gradiente de pressão, forçando a fase líquida através de uma placa porosa constituída da fase a ser estudada; então, um excesso de um determinado tipo de carga vai se acumulando nas proximidades

das paredes desses poros, e como efeito disto aparece um campo elétrico que tende a gerar uma corrente elétrica no sentido contrário ao fluxo, por condução iônica através do líquido. Quando um estado estacionário é atingido, a medida da diferença de potencial através desta placa porosa é chamada de potencial de fluxo, e fornece informações a respeito da carga elétrica líquida ou potencial superficial desta fase sólida, no meio em estudo.

d-Potencial de sedimentação: quando partículas coloidais são sedimentadas através de um fluido por gravidade ou um campo centrífugo, uma diferença de potencial é gerada, e é chamado de potencial de sedimentação, que também pode fornecer informações da carga elétrica superficial líquida, em relação ao meio.

Medidas baseadas nos efeitos eletrocinéticos fornecem valores de potencial zeta, isto é, do potencial elétrico no plano de cisalhamento (10).

O potencial zeta não é um potencial termodinâmico; assim, seu valor depende, em maior ou menor grau, do método de medida, sendo encontrados vários métodos na literatura. Por exemplo, em 1956, Fuerstenau (11) descreveu um método para a obtenção do potencial zeta, por medidas do potencial de fluxo através de uma placa porosa constituída do material a ser estudado. A equação abaixo pode ser utilizada nos cálculos; foi desta maneira que Martínez (12) obteve a curva da Figura 6, mostrada adiante.

$$\text{Pot. zeta (mV)} = - \frac{4\pi\eta}{\epsilon_0} \times \frac{E\lambda}{P}$$

onde η -viscosidade

ϵ_0 -constante dielétrica

E -potencial de fluxo (mV)

λ -condutividade específica (uOhm/cm)

P -diferença de pressão aplicada

I.6.2- Mecanismos de desenvolvimento de cargas na interface entre duas fases

Os principais mecanismos responsáveis pela separação espontânea de cargas entre duas fases em contacto são:

- a- a diferença de afinidade das duas fases por elétrons;
- b- a diferença de afinidade por ions de uma carga, ou outra;
- c- a ionização, hidrólise e outras reações químicas de grupos superficiais;

O mecanismo (a) é o responsável pelo desenvolvimento de uma diferença de potencial no contacto entre metais diferentes, e é de importância fundamental na junção entre um metal e um semi-condutor.

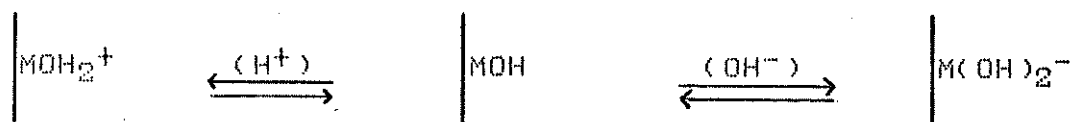
O mecanismo (b) inclui:

- 1- a distribuição de cátions e ânions entre duas fases imiscíveis, por exemplo, óleo e água;
- 2- a adsorção diferencial de ions sobre a superficie de um sólido, a partir de uma solução contendo eletrólitos;

3- a dissolução diferencial de um determinado tipo de ion sobre os outros, a partir da estrutura cristalina da superfície do sólido;

O mecanismo (c) para desenvolvimento de carga é comumente observado em ácidos carboxílicos, aminas e superfícies de óxidos em água. Nestes sistemas, a densidade de carga e o seu sinal, dependem da composição do meio. Na ausência de adsorção seletiva, os ions H^+ e OH^- são os ions determinantes do potencial superficial.

Superfícies de óxidos comportam-se como sendo anfotéricas, podendo reagir tanto com H^+ como com OH^- em suspensão aquosa. Estas reações, a princípio reversíveis, são tratadas como equilíbrios clássicos:



I.6.4- Isotermas de adsorção

Várias técnicas experimentais podem ser aplicadas para o estudo da adsorção em interfaces sólido-líquido (13). O método empregado neste trabalho é conhecido como método de imersão, e através dele pode se obter isotermas de adsorção, que serão definidas a seguir.

A adsorção de uma dada espécie em solução por um sólido, pode ser definida pela análise de um experimento em que uma

dada massa (m) deste sólido (adsorvente) é colocada em contacto com uma solução contendo uma determinada quantidade do adsorbato (C_{inic}). Após atingido o equilíbrio, a composição da solução terá mudado para (C_{eq}).

O número de moles de adsorbato adsorvidos por grama de adsorvente (n_{ads}), pode ser calculado pela equação:

$$n_{ads} = \frac{[(C_{inic} - C_{eq}) \times V_{sol}]}{m} \quad [1]$$

A quantidade adsorvida é função de C_{eq} e também da temperatura: $n_{ads} = f(C_{eq}, T)$. A temperatura constante, n_{ads} é apenas função de C_{eq} , e recebe o nome de função isoterma de adsorção.

Este tipo de função tem sido exhaustivamente estudado, tanto em termos de modelos propostos (14) (15) (16), como também a partir de observações experimentais.

Giles (17) classificou, de forma sistemática, os tipos de isotermas de adsorção, e a figura 5 mostra os principais tipos normalmente encontrados.

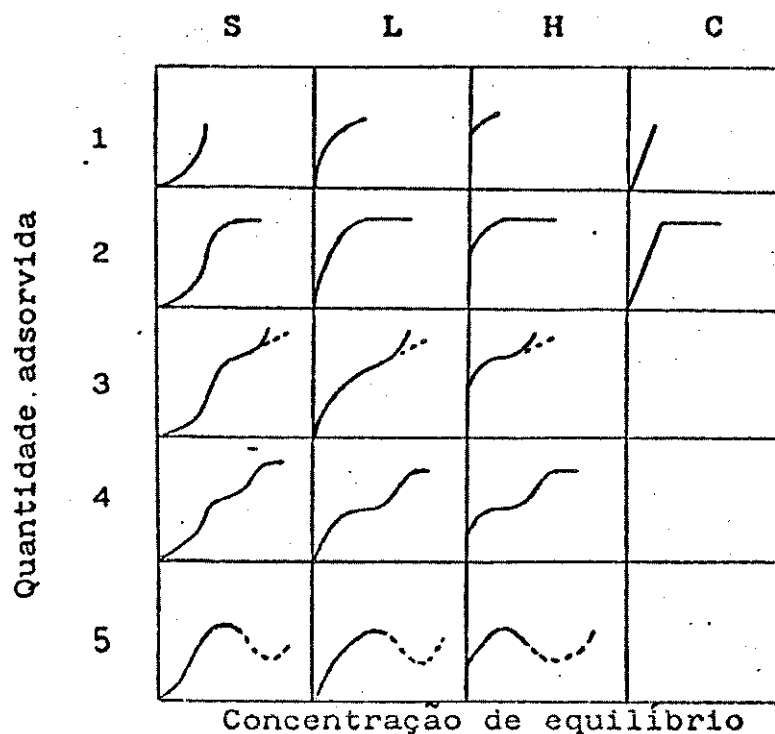


Figura 5- Classificação de Giles dos tipos mais comuns de isotermas de adsorção.

A partir da figura 5 podemos identificar quatro classes características, dependendo da forma das isotermas, principalmente na região a baixas concentrações de equilíbrio; os subgrupos 2,3,4 e 5 mostram também, outros aspectos que somente aparecem a concentrações mais elevadas.

A classe H, que é o tipo mais encontrado neste trabalho, é chamada de isoterma de alta afinidade e caracteriza-se por uma adsorção extremamente forte a baixas concentrações, dando uma intersecção aparente na ordenada.

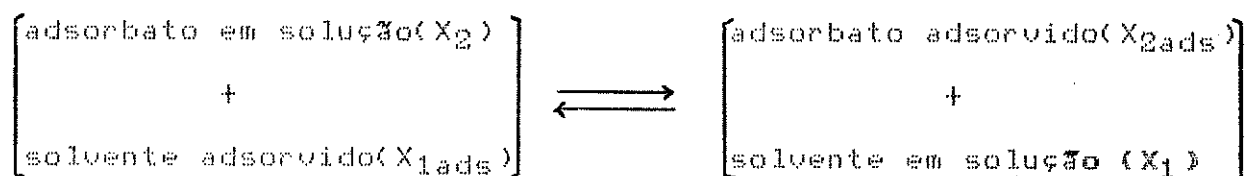
Dentre os vários modelos teóricos construídos para descrever matematicamente uma isoterma de adsorção obtida experimentalmente, destaca-se o de Langmuir (18), que foi deduzido origi-

nalmente para a adsorção de gases, e considera que:

- a- a superfície do adsorvente é constituída de sítios de adsorção homogêneos;
- b- todas as espécies adsorvidas interagem somente com os sítios, sendo desconsideradas interações entre as moléculas adsorvidas; assim sendo, a adsorção é limitada a uma monocamada.

A adsorção na superfície de um sólido, a partir de uma solução líquida, pode ser entendida como uma competição entre o adsorbato e o adsorvente, pelos sítios de adsorção deste sólido.

O processo de adsorção pode então ser descrito por:



A constante de equilíbrio deste processo pode ser escrita na forma:

$$K = X_{2ads} \cdot a_1 / X_{1ads} \cdot a_2 \quad [2]$$

onde a_1 e a_2 são respectivamente, as atividades do solvente e do adsorbato, e X_{1ads} e X_{2ads} são as frações molares do solvente e adsorbato, na camada adsorvida.

Para soluções diluídas, a_1 pode ser considerada como constante, e portanto pode-se escrever: $b = K/a_1$; e sabendo-se

que $X_{1ads} + X_{2ads} = 1$, a equação [2] pode ser reescrita na forma:

$$X_{2ads} = b \cdot a_2 / (1 + b \cdot a_2) \quad [3]$$

Para soluções diluídas, a atividade pode ser aproximada para concentração molar, e no lugar de a_2 , podemos escrever C_{eq} .

Uma vez que $n_{2ads} = X_{2ads} \cdot V_m$, onde V_m é o número de moles de sítios de adsorção por grama, então a equação [3] pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} n_{2ads} &= V_m \cdot b \cdot C_{eq} / (1 + b \cdot C_{eq}) \\ \text{ou} \quad C_{eq} / n_{2ads} &= 1 / V_m \cdot b + C_{eq} / V_m \end{aligned} \quad [4]$$

de modo que um gráfico de C_{eq}/n_{2ads} em função de C_{eq} deve ser uma reta, de inclinação $1/V_m$ e intersecção $1/V_m \cdot b$, e é conhecida como isoterma linearizada de Langmuir.

O modelo de Langmuir, apesar da sua simplicidade, não é obedecido por todos os sistemas, desde que as considerações em que é baseado são bastante rígidas. Entretanto, a baixas concentrações do adsorbato, a grande maioria dos sistemas se comporta de acordo ao modelo. Desta forma, a importância dos dados de adsorção obtidos a concentrações baixas deve ser ressaltada. Por outro lado, a saturação da superfície é usualmente atingida em concentrações altas, nas quais pairam dúvidas sobre a obediência ao modelo; desta forma, V_m é um valor relativo, dependendo, usualmente, do adsorbato usado.

I.6.5- Propriedades de superficies de crisotilas

Muitas das propriedades de superficie de crisotilas vem sendo estudadas exaustivamente ao longo dos anos por pesquisadores tanto de grandes companhias, como ICI, Union Carbide, Texas Instruments, como também por centros de pesquisa de universidades, em vários países.

Em 1954, Young e Haeley (19) estudaram a estrutura física de crisotila comercial através de isotermas de adsorção de diversos gases e também de vapor de água, concluindo pela existência de uma estrutura capilar no interior das fibrilas. Estes capilares normalmente se encontram preenchidos com moléculas de água fortemente ligadas, que podem ser retiradas completamente apenas a temperaturas de 425°C e vácuo de 10^{-5} mm Hg, podendo ser re-preenchidos por simples contacto com vapor de água. Quando hidratados, os capilares impedem o acesso de gases como N_2 , Ar, CO, C_2H_2 , mas são permeáveis a H_2O e NH_3 .

Ainda em 1954, Young e Haeley (20), conjuntamente com Zettlemoyer (21), desenvolveram técnicas calorimétricas para estudo da adsorção de vapor de água na superficie de crisotila; através da obtenção de calores de imersão, concluíram pela homogeneidade da superficie das fibras em relação à adsorção de vapor de água. Pundsack (22) (23) (24) realizou estudos detalhados de crisotilas comerciais através de análise térmica diferencial (ATD), medidas de área superficial específica pelo método BET, medidas de turbidez, obtenção de curvas de titulação e cálculo do

produto de solubilidade. Estudou também o tipo de empacotamento em blocos de feixes de fibrilas naturalmente empacotados, constatando empacotamento hexagonal e regular na maioria dos blocos. Foi o primeiro autor a mencionar que a superfície de crisotila em solução aquosa adquire carga positiva a pH menor que 10, por medidas de turbidez.

Em 1960, Martinez e Zucker (12) estudaram a superfície de crisotila pela obtenção do potencial zeta através do método descrito anteriormente.

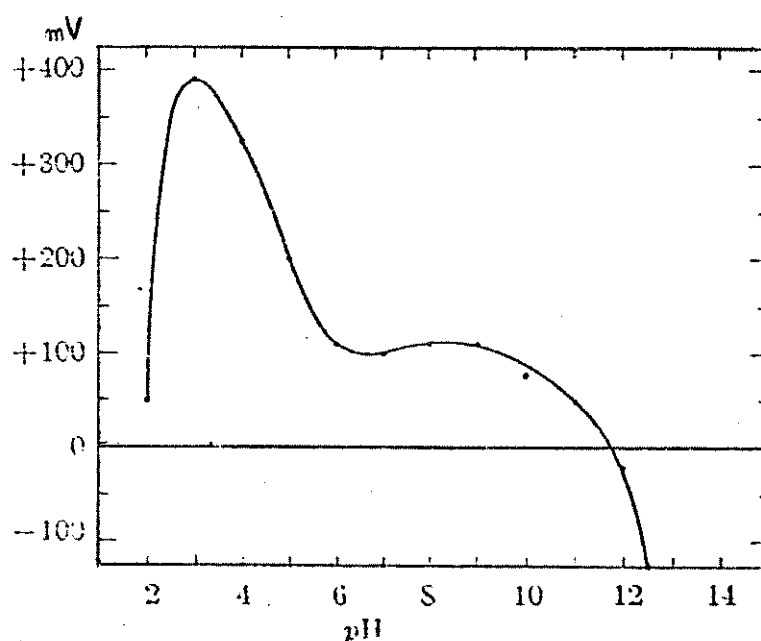


Figura 6-Potencial zeta de crisotila em função do pH, transcrito da referência (12).

Estes foram os primeiros autores a estabelecer a magnitude do potencial zeta da crisotila; estudaram também o potencial zeta da lizardita, que é uma das substâncias isomórficas à crisotila, e também uma das impurezas normalmente contidas em crisotilas. Constatou-se que soluções de silicato de sódio, quando em contacto com crisotila, adsorvem na superfície da mesma e são capazes de reverter o sinal do potencial zeta de positivo para negativo, indicando adsorção seletiva de silicato; carbonato e fosfato apenas diminuem o potencial zeta pela compressão da dupla camada elétrica, porém sem reverter-lo.

Relacionou-se algumas das propriedades da superfície de crisotilas às do hidróxido de magnésio, como pH e produto de solubilidade.

Em 1966 Naumann e Drescher (25) estudaram a estabilidade coloidal de suspensões aquosas de crisotila e efeitos específicos da influência de uma série de ânions nas concentrações de coagulação crítica destas suspensões. Em 1968 publicaram um estudo mais completo (26), constatando a possibilidade da obtenção de dispersões estabilizadas pela presença de certos cátions. Classificaram as suspensões obtidas de crisotila em três tipos: dispersão, gel e floculado. As dispersões, que na faixa de 1% a 4% de sólido possuem viscosidades próximas à da água, e quando em repouso parecem homogêneas, quando agitadas apresentam um abrilhantamento característico de suspensões de partículas anisotrópicas.

Os géis também quando em repouso parecem homogêneos; porém, não mostram esse abrilhantamento quando agitados, e pos-

suem viscosidade maior que a das dispersões.

JÁ os floculados, como o nome diz, consistem de flocos de fibrilas agregadas de tal tamanho a serem vistas sem ampliação, ou seja, sem auxílio de qualquer instrumento óptico; lembrar que estas fibrilas unitárias possuem um diâmetro externo da ordem de 50 nm, sendo portanto de dimensões coloidal.

Concluíram que, sob condições apropriadas, a carga superficial da crisotila pode ser aumentada a tal ponto que dispersões metaestáveis em solução aquosa podem ser preparadas. Em termos gerais estas dispersões são preparadas quando:

- a-suficiente energia é fornecida a uma suspensão de crisotila floculada com a finalidade de desfibrilizar seus feixes, liberando as fibrilas cristalinas individualizadas,
- b-o pH da suspensão deve ser apropriado para produzir uma alta carga superficial,
- c-o tipo e a concentração dos íons no meio de suspensão devem ser controlados para preservar a carga superficial desta superfície.

De acordo com a teoria DLVO (27), a interação resultante entre duas partículas coloidais é a soma de um potencial atrativo resultante de interações do tipo de van der Waals-London, e um potencial repulsivo, resultante da interação da dupla camada elétrica associada à partícula.

As suspensões são estáveis quando a soma destes potenciais cria uma barreira de energia suficientemente grande para reduzir as colisões causadas pelos movimentos térmicos na suspensão.

A partir de 1973, De et al (28) (29) (30) publicaram uma série de artigos sobre estudos de adsorção de corantes em crisotilas e outros minerais. Concluíram que tanto o violeta cristal, como o verde de malaquita, e o azul de metileno, adsorvem preferencialmente na forma deitada sobre a superfície da crisotila, sendo o azul de metileno quem possui maior afinidade com os minerais estudados. Através de isotermas de dessorção de corantes por adição de eletrólitos observaram, fixando o ânion Cl^- e variando o tipo de cátion, a seguinte sequência, para a capacidade de dessorção: $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$.

Incidentalmente, estes autores trataram as isotermas de adsorção dos corantes sobre a crisotila de acordo com o modelo de Langmuir.

Ainda em 1973 Atkinson (31) estudou a interação entre crisotila e HCl , constatando que, mesmo em baixas concentrações do ácido, há uma rápida dissolução inicial de aproximadamente 1 mmol/g, a partir da qual essa dissolução continua, porém mais lenta, à temperatura ambiente. Este valor parece corresponder aproximadamente à remoção do magnésio da camada mais externa das fibrilas, que contém aproximadamente 10% do total de Mg^{2+} da crisotila; considerando a fórmula mínima idealizada como base de cálculo, o peso molecular é de 277,11 g/mol, ou seja 3,61 mmoles de crisotila por grama ou $1,08 \times 10^{-2}$ moles de Mg^{2+} /g de crisotila; de onde em 10% deste valor, temos 1,08 mmoles de Mg^{2+} /g de crisotila, o que coincide aproximadamente com o valor dissolvido rapidamente.

Estudou também variações na capacidade de adsorção de fosfato e de cloreto de dodecilamônio sobre crisotila submetida à reação com HCl. Constatou que ocorre diminuição na capacidade de adsorção de fosfato, o que pode ser relacionado com a dissolução do Mg^{2+} da superfície das fibras, e também na capacidade de adsorção da amina, o que foi atribuído a reações de condensação e polimerização (32) que ocorrem na superfície da sílica exposta pela dissolução da camada de $Mg(OH)_2$. No entanto, a adição de $MgCl_2$ não aumenta a capacidade de adsorção, e nem tampouco provoca variações mensuráveis na quantidade de íons Mg^{2+} dissolvidos.

Em 1979 Hannila et al (33) estudaram a adsorção de sais de ouro coloidal sobre a superfície de crisotilas, em vários valores de pH, confirmando as observações de Martinez e Zucker, que já haviam observado um aumento do potencial zeta, com a diminuição do pH, até aproximadamente pH 3. Interpretaram essa observação em termos de uma desidroxilação da superfície, com um aumento da quantidade de magnésio exposto, e consequentemente do potencial zeta.

A literatura registra vários valores de potencial zeta, além dos mostrados na figura 6 (34) (35) (36); todos apontam um valor positivo, porém com variações que vão de +20 mV até +93 mV, em meio aquoso.

Com o objetivo de elucidar os motivos que levam a essas grandes variações, Chowdhury (37) realizou um estudo sistemático do potencial zeta em crisotila natural e sintética, incluindo tratamentos de lixiviamento a superfície, e medidas tanto do potencial de fluxo como de mobilidade eletroforética. Os problemas

detectados como sendo inerentes à obtenção de dados precisos são:

a-presença de impurezas, principalmente brucita, que influencia nos resultados,

b-a susceptibilidade da crisotila à lixiviação, com perda de Mg superficial, que pode ocorrer com velocidade maior ou menor, dependendo do pH, temperatura, e condições de fluxo,

c-a existência de alta condutividade superficial nas fibras, detectada através de medida direta da resistência elétrica de crisotilas empacotadas.

O item (c) coloca em dúvida o significado de qualquer grandeza numérica reportada, pois fatores de correção não podem ser aplicados para medidas eletroforéticas ou potenciais de fluxo, para materiais fibrosos. Essas incertezas tornam-se ainda mais evidentes, se o método utilizado for o da eletrosmose, com o qual se tem encontrado valores mais baixos para o potencial zeta, que por outros métodos.

Tem sido observado o aparecimento de descontinuidades em superfícies de sólidos, com quebra de ligações químicas entre os átomos constituintes. Destas, podem surgir átomos com coordenação baixa, contendo carga residual, dependendo do ambiente químico, que normalmente correspondem aos sítios ativos da superfície.

No campo de estudos de catálise, esses sítios podem ser caracterizados como doadores ou aceptores de elétrons, permitindo a denominação de sítios oxidantes ou redutores, e mesmo de sítios ácidos e básicos.

Em meio aquoso, baixas concentrações de silício são encontradas na superfície de crisotilas, aparecendo apenas nas "bordas" terminais das camadas compostas de brucita/tridimita (38).

Pode-se, então, considerar a superfície da crisotila como sendo de dois tipos:

a-a superfície correspondente as "bordas" terminais da camada octaédrica,

b-a superfície compacta da camada externa.

Em 1984, Bonneau (39) determinou qualitativamente e quantitativamente os sítios ácidos e básicos de superfícies de crisotilas e revelou-se que os sítios com propriedades redutoras existem numa densidade próxima à de vários catalisadores classicamente utilizados (40).

Os sítios ácidos são geralmente estudados por adsorção de piridina, e os sítios básicos requerem a utilização de várias moléculas de prova, com maior ou menor caráter ácido.

Se considerarmos que os sítios básicos sobre a crisotila são constituídos essencialmente por grupos hidroxila presentes na superfície do cristal, que possuem carga residual negativa, podemos esperar tanto reações de adição, por exemplo de CO_2 , como de condensação de ácidos orgânicos, e também reações de substituição.

De acordo com a molécula utilizada o número de sítios será maior ou menor, permitindo uma avaliação quantitativa da sua densidade; encontrou-se uma capacidade de adsorção da ordem de 3×10^{-7} a 60×10^{-7} moles adsorvidos por m^2 .

A tabela II apresenta dados sobre a quantidade de crisotila dissolvida após refluxo por duas horas com soluções a 25% de ácido ou base.

Tabela II- Dissolução percentual de crisotila após refluxo por duas horas em soluções aquosas de ácidos e bases, a 25%.Dados da referência (41).

solução	HCl	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	NaOH
%dissolu. (P/P)	55,7	23,4	55,2	55,7	1,0

A fórmula mínima de crisotila prevê uma composição percentual de: Mg = 26,3% ; Si₂O₅ = 49,1% ; OH = 24,6%; em peso.

Desta forma 50,8% da massa de crisotila é Mg(OH)₂. A tabela II mostra que, na presença de ácidos fortes, 55% da crisotila é dissolvida; desta forma pode-se concluir que os ácidos fortes são capazes de destruir totalmente a brucita e, ainda, remover a sílica amorfa das camadas de tridimita.

Fica notória, da Tabela II, a diferença de reatividade de crisotilas frente a ácidos fracos, como o ácido acético, que solubiliza quantidades bem menores que os ácidos fortes. A quan-

tidade dissolvida, neste caso, é comparável ao conteúdo percentual de OH nas fibras.

1.7-PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E QUÍMICAS.

Como a grande maioria dos silicatos, crisotila pode ser considerada um material de boa resistência química e muito boa estabilidade térmica. Já comentamos sua instabilidade frente a ácidos fortes, com os quais reage prontamente, destruindo-se a camada de $Mg(OH)_2$, e restando apenas a armação de sílica. Porém, é muito pouco afetada por bases fortes, e há indicações de que apenas sua superfície externa seja afetada, por reação frente a ácidos fracos.

Não foram encontrados dados tabelados para resistência de crisotilas em relação a outros solventes ou produtos químicos; porém nas suas mais de 3000 aplicações, nos mais diversos processos industriais, não se tem verificado ataque por grande número de substâncias, das mais diversas naturezas.

A resistência da crisotila ao intemperismo, no entanto, é bem conhecida, e esta é uma das razões pela qual ela é largamente utilizada, pois não é afetada pelo sol, oxidação, H_2O e temperatura.

Crisotila possui moléculas de água adsorvidas na sua superfície, (1% a 2% em massa), que são perdidas a temperaturas acima de 130°C; acima de 250°C, a camada de hidróxilas começa a se desprender lentamente na forma de água; acima de 450°C, esta reação se torna mais intensa e irreversível, convertendo o hidróxido de magnésio em óxido; a estrutura de sílica permanece, mas as fibras remanescentes se tornam bastante quebradiças; em torno de 810°C há uma transformação de fase para a forsterita; ocorre fusão em torno de 1520°C.

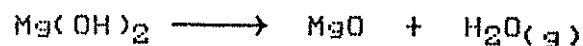
Em 1984 Khorami et al (42) estabeleceram a interpretação de dados termogravimétricos para a crisotila, através do interfaciamento de um espectrômetro de massa ao equipamento de termogravimetria, de modo a analisar a composição dos gases liberados durante a obtenção dos termogramas.

Estabeleceram quatro regiões de decomposição nos termogramas, os quais foram interpretados de acordo com as seguintes equações:

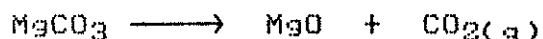
1ª região: de 30 a 150°C ; desidratação



2ª região: de 250 a 400°C ; decomposição da brucita



3ª região: de 450 a 550°C ; descarboxilação da magnesita



4ª região: de 500 a 720°C ; desidroxilação da crisotila



A terceira região apresenta proporções bem inferiores as demais, e encontrada em amostras de crisotilas provenientes de formações a partir de rochas dolomíticas.

A crisotila, sob condições atmosféricas normais, possui água adsorvida; para umidade relativa do ar em torno de 50 a 70% esta quantidade está em torno de 1,5 a 2,0% e se aproxima de 3,0% quando a umidade relativa é acima de 90%. Quando seca e colocada na presença de umidade, readsorve esta quantidade de água instantaneamente.

Uma outra propriedade destas fibras é a sua grande flexibilidade, o que faz com que possuam pouco poder de abrasão, e relativamente boa resistência a impacto.

A alta resistência à tração e seu módulo elástico, são propriedades muito boas destes materiais, possibilitando que sejam usados com as mais diversas finalidades industriais.

A tabela abaixo mostra algumas das propriedades físicas destas fibras.

Tabela IV: Propriedades físico-químicas de crisotila.

PROPRIEDADE	VALOR
cor	branca ou creme
tensão ao alongamento	300,000 psi
módulo elástico	$23,2 \times 10^6$
dureza (Mohs)	2,5 a 4,0
flexibilidade	boa
densidade	2,4 a 2,6 g/cm ³
calor específico	0,266 (BTU/lb/°F)
pH	10,3
índice de refração	1,50 a 1,55
diâmetro externo	15 a 50 nm
área superf. específica	5 a 60 m ² /g
coef. de expansão cúbica	5×10^{-5}
potencial zeta em água	positivo
pH no ponto isoelétrico	10,8 a 11,8

Dados extraídos do Handbook of Fillers and Reinforcements for plastics (41).

Devido às suas propriedades as aplicações industriais de crisotila tem aumentado substancialmente nos últimos anos, seja como material de carga ou reforço, em diversos tipos de blends poliméricas, assim como na indústria de fibrocimento, que é de longe a maior consumidora destas fibras.

Tem sido desenvolvidas algumas aplicações mais refinadas deste material, principalmente como adsorvente, nas mais variadas produções industriais.

Esta última aplicação tem sido explorada ao longo de séculos, porém, de forma empírica, em reaproveitamento de óleos lubrificantes, clarificação de fermentados alcóolicos para a fabricação de vinhos, cervejas e outras bebidas(43); produção de vacinas(44); como filtros esterilizantes, e mesmo como apirogênicos, na indústria farmacêutica e de alimentos.

Tem sido relatados uma infinidade de métodos de tratamento, principalmente mecânicos, através de moinhos de bolas, de facas e de martelos, via seca, para a abertura dos feixes de fibrilas empacotadas; porém tem sido constatado que estes tratamentos por tempos mais prolongados, danificam as fibras, diminuindo seu comprimento(8).

Tem sido patenteados diversos métodos de tratamento via úmida (45) (46) (47), pela utilização de vários compostos químicos para atuarem como dispersantes e também como estabilizantes, para suspensões aquosas. Tem sido também relatados alguns processos de obtenções de placas filtrantes (48) por diversos mé-

todos, além de misturas de vários tipos de adsorventes, como terras diatomáceas, que atuam conjuntamente com a crisotila nessas placas filtrantes.

I.8- PERSPECTIVAS PARA O USO DA CRISOTILA COMO SUPORTE NA IMOBILIZAÇÃO DE BIOCATALISADORES

I.8.1- Processos de imobilização para fins catalíticos

O termo imobilização define o confinamento ou localização de compostos químicos, células ou enzimas.

Os principais motivos que levam à imobilização de substâncias com atividade catalítica em geral, são:

- obtenção de vantagens operacionais sobre o mesmo material não imobilizado, facilitando sua separação do meio reacional, e possível reutilização,
- utilização de processos contínuos de reação, ao invés de batelada,
- poder alterar, seletivamente, tanto propriedades físicas, como químicas destes materiais, aumentando sua eficiência ou especificidade.

Em geral, estas imobilizações se dão sobre um suporte pouco solúvel, e podem ser classificadas de acordo com o tipo de interação existente entre o suporte e o material imobilizado;sendo normalmente divididas em duas categorias principais: interações de natureza física, e de natureza química.

Os métodos com interações de natureza química envolvem a formação de ligações do tipo covalente entre o suporte e a substância imobilizada, e incluem:

- ligação a um polímero funcionalizado,
- incorporação em cadeias poliméricas,
- formação de ligações cruzadas com um polímero.

Já os métodos com interações de natureza física, não são dependentes da formação de ligações covalente, e os principais tipos são:

- adsorção sobre um suporte inerte,
- encapsulamento no interior de um gel,
- encapsulamento com membrana semi-permeável.

Apesar desta divisão, um exemplo particular pode envolver, simultaneamente, mais de um desses processos, e inclusive, adsorção física e ligação covalente simultaneamente.

Dentre os vários métodos de imobilização, a adsorção se destaca pela sua simplicidade operacional que, em geral, consiste apenas em se colocar em contacto a substância a ser imobilizada e a superfície ativa do suporte.

Vários tipos de adsorventes tem sido utilizados como suporte (49). Os principais fatores que afetam esse processo são: pH, natureza do solvente, natureza da substância a ser imobilizada, força iônica e a proporção adsorvente/substância imobilizada.

As principais características de um sistema imobilizado devem ser: boa atividade catalítica, especificidade e estabilidade. Em geral, imobilizações por adsorção são mais "brandas" que por outros métodos, e poucos casos de inativação, ou inibição da

substância imobilizada por este processo tem sido relatados.

I.8.2- A crisotila como suporte

Como visto, as principais propriedades de crisotilas compreendem:

- baixa solubilidade ($K_{ps}=10^{-11}$),
- potencial zeta positivo em soluções aquosas, numa larga faixa de pH,
- alta área superficial específica,
- alta densidade de sítios adsorventes,
- facilidade de aquisição, mesmo no mercado nacional,
- baixo custo,
- facilidade de manuseio.

Este conjunto de propriedades a torna um material promissor, para utilização como suporte para imobilização de compostos com atividade catalítica, principalmente devido a sua alta capacidade de adsorção numa larga faixa de pH, e alta área superficial específica; pode-se prever uma boa fixação, com altas proporções de substância ativa por massa de suporte, quando comparada com outros suportes.

I.9- OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a modificação das propriedades de crisotila natural de modo a aumentar sua energia livre superficial.

Para tanto é necessário:

- 1- Desenvolver metodologia para a abertura dos feixes de fibrilas , de modo a aumentar a área superficial efetiva
- 2- Ativar a superfície das fibrilas de modo a maximizar o valor do potencial zeta.

O material fibrilizado e ativado deve ser um excelente adsorvedor. Uma das mais promissoras das suas possíveis aplicações é como suporte de biocatalisadores. Testar-se-á a atividade da crisotila modificada na adsorção de "Saccharomyces cerevisiae", um biocatalisador de interesse em processos fermentativos.

II- PARTE EXPERIMENTAL

II.1- MATERIAIS E REAGENTES

- Crisotila SRL obtida da SAMA- Uruaçu (GO)
- Azul de metileno
- Ácido acético glacial P.A.
- Acetato de sódio P.A.
- Água destilada e bidestilada
- Fermento marca Fleischmann
- A vidraria foi de uso exclusivo, sendo lavada com hipoclorito de sódio, após sua utilização

II.2- EQUIPAMENTOS

- Banho termostático com agitação mecânica (Fanen)
- Estufa (Fanen)
- Colorímetro fotoelétrico (Micronal)
- Balança analítica (Bosch)
- pHmetro (Micronal)
- Eletrodo de calomelano
- Condutivímetro (Micronal)
- Cella de condutividade elétrica
- Turbidímetro (Micronal)
- Centrífuga (Fanen)

- Ultra-som (Sonifier B-12 / 250 kHz) do tipo "ponta".
- Absorção atômica (Intralab AA 12/1475)
- Microscópio óptico (Olympus)
- Peneira Tyler 250

II.3- METODOLOGIA

II.3.1- Lavagem sobre peneira Tyler 250.

Aliquotas de 5,00 g de crisotila SRL foram colocadas sobre uma peneira Tyler 250 e jateadas com água de torneira aberta ao máximo, durante 10 minutos; procurou-se que os jatos atin- gissem todo o material contido sobre a peneira. Recolheu-se quan- titativamente todo o material contido sobre a peneira, com auxí- lio de uma pinça. Colocou-se sobre um vidro de relógio e deixou- se para secagem em estufa a 120°C por 5 horas.

Este tratamento resultou numa perda de massa de 38%, sendo que este valor foi bastante reprodutível nos vários ensaios realizados.

O material que passou através da peneira foi recolhido, concentrado até a obtenção de um pó seco, que analisado ao mi- croscópio óptico mostrou ser constituído principalmente por par-

tículas de natureza não fibrosa e possuindo uma coloração que tende ao rosa claro.

A crisotila lavada e seca, quando comparada com a crisotila "in natura", mostrou-se com uma cor mais esbranquiçada e com um aspecto visual de estar menos empacotada.

II.3.2- Tratamento com ultra-som.

Preparou-se uma suspensão a 1,0% de crisotila previamente tratada de acordo com o item II.3.1, colocando-se 3,00 g de crisotila num bequer de 400 ml e completando com 300 ml de água destilada.

Este bequer foi colocado sob o efeito de um campo de ultra-som de 250 kHz durante 30 minutos; observou-se claramente uma mudança no aspecto visual da suspensão no decorrer do tratamento, tornando-se mais clara e com aspecto de estar mais homogênea, apesar de se encontrar ainda na forma de um floculado.

Após este tempo de ultrasonificação, a crisotila foi filtrada numa peneira Tyler 250, colocada sobre um vidro de relógio e seca em estufa a 120°C por 5 horas.

II.3.3- Tratamento com ultra-som a pH controlado.

O tratamento aqui é semelhante ao descrito no item II.3.2; porém, ao invés da suspensão ter sido preparada com água destilada, o foi com solução tampão de ácido acético/acetato de sódio equimolar a $3,3 \times 10^{-2}$ M.

Neste caso, observou-se também uma mudança no aspecto visual da suspensão após a ultrasonificação; dando a impressão de se tornar uma dispersão quase homogênea e com aspecto leitoso; porém, trata-se ainda de um floculado.

Neste tratamento, da mesma forma que nos anteriores, após a exposição ao ultra-som a crisotila foi filtrada sobre uma peneira Tyler 250, colocada sobre um vidro de relógio e seca em estufa a 120°C por 5 horas.

II.3.4- Obtenção do espectro de absorção de azul de metileno.

Este procedimento foi realizado com o objetivo de avaliar o grau de pureza do corante em uso (50), bem como determinar o comprimento de onda mais adequado para a obtenção de medidas colorimétricas.

As medidas foram tomadas ponto a ponto de 500 a 700 nm, feitas em triplicata, e com o valor médio construiu-se a curva de "comprimento de onda" vs "absorbância" com uma solução de azul de metileno bastante diluída.

II.3.5- Determinação da cinética de adsorção de azul de metileno sobre a superfície de crisotila.

Este procedimento foi realizado com o intuito de se observar qual o tempo mínimo necessário para que se atinja o equilíbrio de adsorção do sistema crisotila/azul de metileno, nas mesmas condições experimentais nas quais são coletados os dados para a construção das isotermas de adsorção.

Colocou-se 2,00 g de crisotila tratada em um erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se 200 ml de uma solução de azul de metileno de concentração inicial de $6,0 \times 10^{-5}$ M e, no momento em que adicionou-se o corante, acionou-se um cronômetro.

Colocou-se o erlenmeyer num banho termostatzado a 25°C, com agitação mecânica; de tempos em tempos coletou-se com um conta-gotas, aliquotas da solução sobrenadante, que foram colocadas numa cubeta e analisadas num colorímetro, e devolvidas, em seguida, ao erlenmeyer.

Com os dados obtidos construiu-se uma curva que mostra a variação da absorbância da solução com o tempo.

II.3.6- Obtenção da curva de calibração colorimétrica para soluções de azul de metileno.

Pesou-se 0,0374 g ($1,00 \times 10^{-4}$ M) de azul de metileno e colocou-se num balão volumétrico de um litro, completando até o

menisco com uma solução de tampão ácido acético/acetato de sódio equimolar a $1,0 \times 10^{-3}$ M.

A partir desta solução estoque, por diluição, utilizando pipetas e balões volumétricos preparou-se soluções a várias concentrações, das quais retirou-se 3 alíquotas de cada uma e fez-se as leituras dos %T num colorímetro, com filtro a 660 nm.

Com os dados obtidos construiu-se uma curva de absorbância vs concentração de azul de metileno, cujo coeficiente angular foi usado para os cálculos de concentração a partir de medidas de %T.

II.3.7- Obtenção das isoterms de adsorção de azul de metileno sobre crisotila.

Num balão volumétrico de um litro, preparou-se uma solução estoque de azul de metileno $1,00 \times 10^{-4}$ M (0,0374 g/l) em meio de tampão ácido acético/acetato de sódio equimolar a $1,0 \times 10^{-3}$ M, a partir da qual, por diluições, utilizando pipetas e balões volumétricos, preparou-se soluções nas seguintes concentrações:

DILUIÇÃO	[A.M.] _{final} (M)
estoque	$1,00 \times 10^{-4}$
200/250	$8,00 \times 10^{-5}$
150/250	$6,00 \times 10^{-5}$
100/250	$4,00 \times 10^{-5}$
50/250	$2,00 \times 10^{-5}$
25/250	$1,00 \times 10^{-5}$

Em 12 erlenmeyers de 250 ml, previamente lavados e secos em estufa colocou-se aproximadamente 0,5 g de crisotila anotando a massa e numerando-se os erlenmeyers em duas séries de 1 a 6.

Com uma pipeta volumétrica, 50 ml das soluções acima foram colocados nos erlenmeyers, sempre em duplicata, homogenizando-se com agitações manuais e também com auxílio de uma bagueta de vidro, procurando desempacotar o máximo possível a crisotila suspensa. Os 12 erlenmeyers foram colocados num banho termotatizado a 25°C, com agitação mecânica, onde foram deixados por uma noite.

Após este período, foram retirados um a um e de cada erlenmeyer foram tomadas quatro aliquotas da solução sobrenadante utilizando um conta-gotas, procurando não coletar as fibras suspensas. Estas aliquotas foram colocadas em tubos de centrifuga, previamente limpos e secos, e centrifugadas por 10 minutos; os so-

brenadantes foram colocados em cubetas e analisados colorimetricamente, fazendo-se as leituras em ZT, calibrando o zero do colorimetro contra uma soluçao de ácido acético/acetato de sódio $1,0 \times 10^{-3}$ M.

As medidas foram feitas primeiramente com as aliquotas cujas concentrações iniciais de azul de metileno eram menores e, para ZT menores que 20,0 , fez-se diluições 1/10 utilizando pipeta volumétrica de 5 ml e balão volumétrico de 50 ml.

Com os resultados obtidos neste procedimento estudou-se o efeito de vários tratamentos na área superficial especifica das fibras.

II.3.8- Obtenção das curvas de sedimentação vs tempo para suspensões de crisotila.

Colocou-se 0,5000g de crisotila numa proveta graduada de 100 ml, e completou-se com água destilada até a marca dos 100 ml.

Tampou-se a proveta, pressionando-a contra a palma da mão; agitou-se horizontalmente por 20 vezes e, logo que cessou a agitação, colocou-se em repouso; imediatamente, acionou-se um cronômetro, anotando de tempo em tempo a altura do menisco da suspensão de crisotila; isto é: a altura na qual a crisotila, que está sedimentando, deixa atrás de si apenas água. Construiu-se a curva de altura do menisco vs tempo.

Este procedimento foi realizado com crisotilas submetidas aos vários tipos de tratamentos e demonstrou ser bastante reprodutível para amostras submetidas ao mesmo tratamento.

II.3.9- Obtenção da condutividade e pH em sobrenadantes de suspensões de crisotila

Preparou-se suspensões de crisotila em água bidestilada no interior de erlenmeyers de 250 ml, variando a concentração de crisotila na suspensão desde 0,5% até 3,0%, as quais foram colocadas em um banho termostático a 25°C com agitação mecânica, onde foram deixadas por uma noite.

Cessando-se a agitação, de cada erlenmeyer tomou-se duas aliquotas da solução sobrenadante com auxílio de um contagotas, as quais foram analisadas num condutivímetro previamente calibrado com KCl 0,100 N segundo as instruções de uso do aparelho, bem como num pHmetro com eletrôdo de calomelano saturado, também previamente calibrado com tampões a pH 4,00 e 7,00.

II.3.10- Obtenção do teor de Mg^{2+} em sobrenadantes de suspensões de crisotila

Preparou-se suspensões de crisotila em Água bidestilada no interior de erlenmeyers de 250 ml, variando a concentração de crisotila na suspensão desde 0,5% até 3,0%, as quais foram colocadas em um banho termostático a 25°C com agitação mecânica, onde foram deixadas por uma noite.

Cessou-se a agitação e esperou-se que fosse atingido o equilíbrio de sedimentação. Com auxílio de um conta-gotas, coletou-se uma alíquota de cada solução sobrenadante, tomando-se o cuidado de evitar que estas contivessem fibras em suspensão; centrifugou-se por 10 minutos e, utilizando um equipamento de absorção atômica nas condições de operação abaixo, analisou-se o teor de magnésio de cada alíquota.

Condições de operação:

- Corrente da lâmpada: 3 mA
- Combustível: acetileno
- Suporte: ar
- Comprimento de onda no detector: 202,5 nm
- Fenda: 1,0 nm
- Faixa ótima de operação: 5 a 20 ug/ml
- Sensibilidade típica: 0,09 ug/ml

Partindo-se de uma solução padrão de Titrisol-Merck de $MgCl_2$ 1,000 g/l, preparou-se, por diluição, utilizando pipetas e balões volumétricos, soluções de 20 ug/ml; 15 ug/ml; 10 ug/ml; 5 ug/ml; as quais foram introduzidas no aparelho, que dispõe de recursos para construir sua própria curva de calibração e fornecer, ao colocar-se as amostras, o resultado em concentração de magnésio na solução, em ug/ml.

II.3.11- Obtenção da curva de calibração de turbidez vs concentração de "Saccharomyces cerevisiae".

A partir de fermento comercial da marca Fleischmann, recentemente adquirido, preparou-se uma suspensão pesando-se

2,5000 g do fermento, que foi colocado num balão volumétrico de 250 ml e completado com água destilada.

Utilizando pipetas volumétricas e balões volumétricos, fez-se as seguintes diluições a partir da solução estoque, procurando sempre homogenizar bem a suspensão antes de ser pipetada.

DILUIÇÃO	CONCENTRAÇÃO(g/l)
estoque	10,0
20/25	8,0
15/25	6,0
10/25	4,0
5/25	2,0
4/25	1,6
3/25	1,2
2/25	0,8
1/25	0,4

Mediu-se a turbidez de cada suspensão, utilizando um turbidímetro calibrado com padrões disponíveis no próprio aparelho.

A partir dos dados obtidos construiu-se uma curva de turbidez versus "concentração" de "*Saccharomyces cerevisiae*" em g/l na suspensão.

II.3.12- Obtenção das isotermas de Adsorção de "Saccharomyces cerevisiae" sobre crisotila.

Utilizando 6 erlenmeyers de 250 ml limpos e secos, adicionou-se a cada um 0,5000 g de crisotila e variou-se a quantidade de fermento adicionada de 0,2 a 0,7 g

Com uma pipeta volumétrica de 50 ml adicionou-se água destilada em todos erlenmeyers, homogenizando a suspensão com agitações manuais, após o que foram colocados em banho termostático a 25°C com agitação mecânica, onde permaneceram por uma noite.

Cessou-se a agitação mecânica e, de cada erlenmeyer, foram retiradas três aliquotas da suspensão de fermento sobrenadante, com o cuidado para não conterem fibras suspensas.

As aliquotas foram colocadas numa cubeta limpa e seca, e analisadas turbidimetricamente num aparelho previamente calibrado com padrões disponíveis.

Utilizando como base de cálculo da concentração de fermento na suspensão, a curva de calibração do item II.3.10, calculou-se a quantidade de fermento adsorvida por unidade de massa de crisotila, pela diferença entre as concentrações iniciais e de equilíbrio, dividida pela massa de crisotila presente, e multiplicada pelo volume de solução preparada.

II.3.13- Imobilização de "Saccharomyces cereviciae" sobre crisotila

Em um erlenmeyer de 250 ml colocou-se 1,00g de crisotila tratada de acordo com o item II.3.3 e adicionou-se 1,00g de fermento da marca Fleischmann, recentemente adquirido, e adicionou-se 200 ml de água destilada a 25°C.

Com auxílio de um misturador de hélices, agitou-se a suspensão por 20 minutos; filtrou-se sobre uma peneira Tyler 250.

O filtrado apresentou-se praticamente límpido, indicando que grande parte das células se fixaram à crisotila.

Lavou-se o material retido na peneira com 200 ml de água destilada, com o objetivo de se eliminar o fermento não suportado.

A solução que passou pela peneira mostrou-se límpida, indicando que praticamente todas as células foram imobilizadas.

II.3.14- Verificação da atividade de "Saccharomyces cerevisiae"
imobilizado e desidratado

Em um bequer de 400 ml colocou-se 1,00g de crisotila tratada de acordo com o item II.3.3 e adicionou-se 0,40g de fermento da marca Fleischmann, recentemente adquirido, e adicionou-se 100 ml de água destilada a 25°C.

Com auxílio de um agitador de hélices, agitou-se a suspensão por 20 minutos; filtrou-se sobre uma peneira Tyler 250, coletando todo o material retido, e transferindo quantitativamente a um dissecador, onde permaneceu até peso constante.

Testou-se a atividade do produto retido, ainda úmido, colocando-o numa solução de açúcar 14% p/v, num erlenmeyer tampado, com uma rolha furada. Através de uma mangueira de silicone, ligada em uma extremidade, a um tubo de vidro introduzido no erlenmeyer, através da rolha e, na outra extremidade, imersa num bequer cheio de água; observou-se a evolução de CO₂, que indica a atividade das células em processo fermentativo.

Observou-se boa atividade das células, bem como uma boa fixação ao suporte, no meio estudado.

Quando a massa do material retido e completamente seco (peso constante) foi avaliada, observou-se que possuía 1,12g.

Levando-se em consideração as especificações do fabricante, que no peso inicial de fermento comercializado têm-se aproximadamente 70% de umidade, conclui-se que praticamente todas as células foram suportadas sobre a crisotila.

Após 4 dias dentro do dissecador, as células imobilizadas foram colocadas em solução de açúcar 14% p/v, de acordo com o item II.3.12, mostrando ainda atividade e boa fixação ao suporte até um período de uma semana de processo fermentativo.

III-RESULTADOS

III.1-MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO.

III.1.1-Espectro de absorção do azul de metileno.

Este procedimento, descrito no item II.1, foi realizado com o objetivo de se verificar o grau de pureza do corante utilizado, e também indicar o comprimento de onda de máxima absorbância, para medidas colorimétricas.

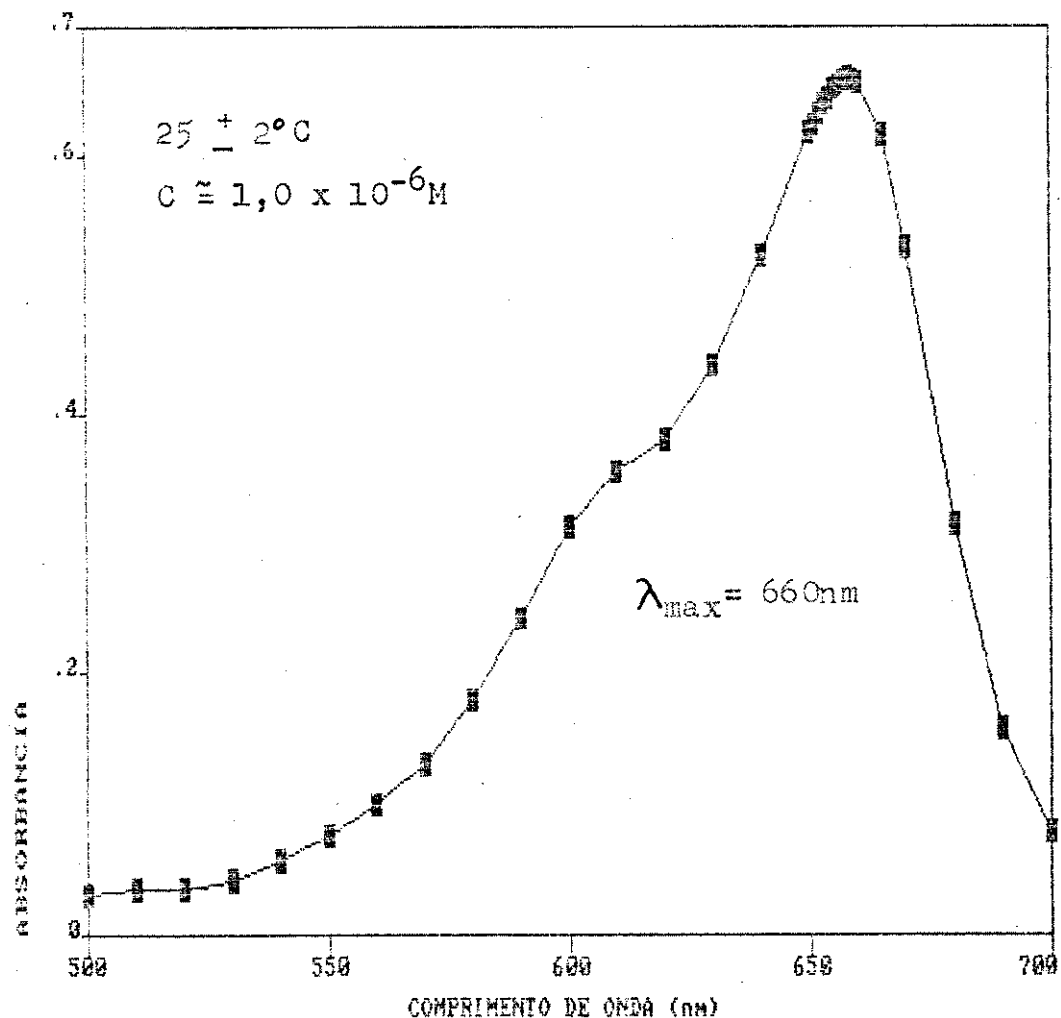


Figura III.1- Espectro de absorção de azul de metileno em solução aquosa.

A curva mostrada na Figura III.1 é bastante concordante com a esperada para azul de metileno puro, não mostrando contaminação por trimetil tionina, que é produzida a partir da oxidação do azul de metileno, e é o tipo de impureza mais comumente encontrada neste corante (50).

III.2-CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE A SUPERFÍCIE DA CRISOTILA IN NATURA.

Estes experimentos, que foram descritos no item II.3.6, permitem uma avaliação do tempo mínimo necessário para que seja atingido o equilíbrio de adsorção no sistema crisotila/azul de metileno, nas mesmas condições experimentais em que foram obtidas as diversas isotermas de adsorção.

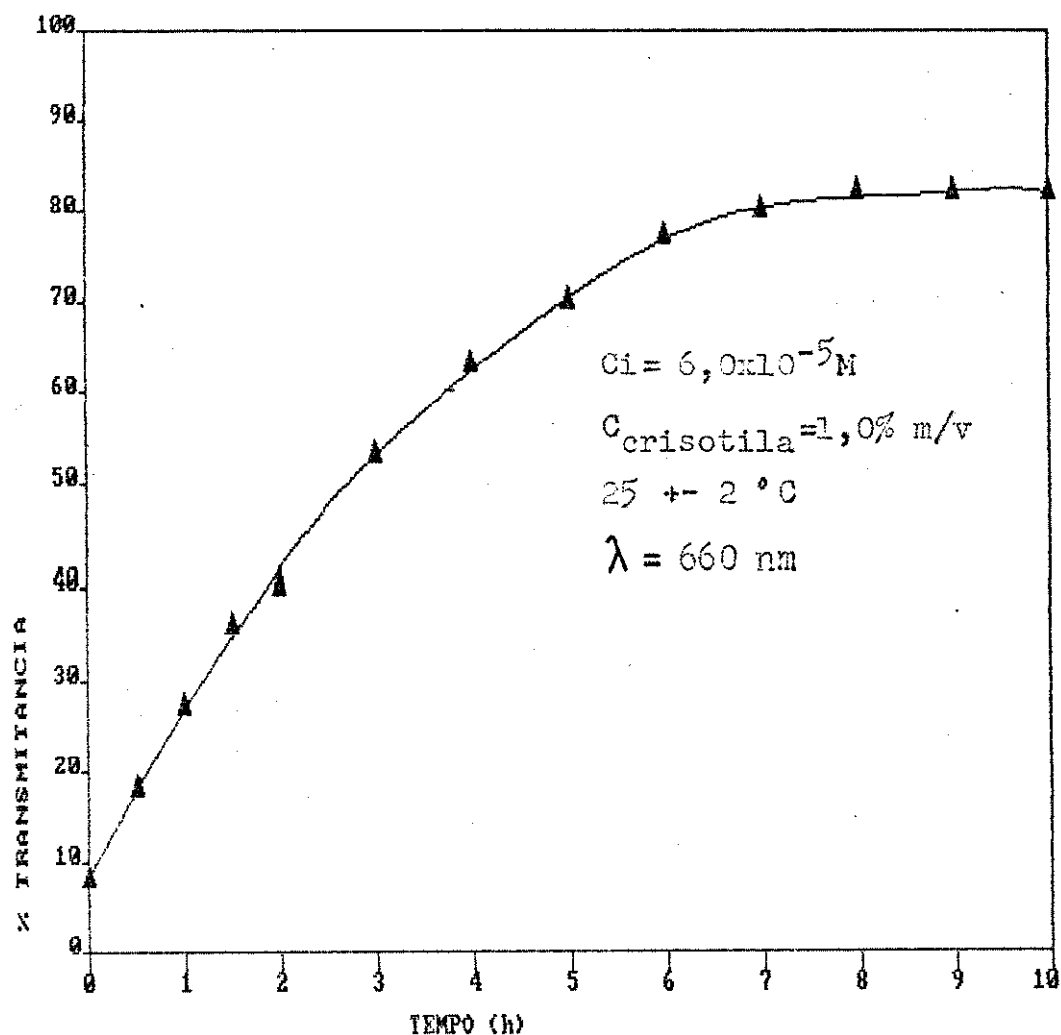


Figura III.2: Cinética de adsorção de azul de metileno sobre crisotila.

A curva obtida mostra que um estado de equilíbrio de adsorção foi atingido após aproximadamente 8 horas de contato entre a solução de azul de metileno e as fibras de crisotila.

III.2.1- Curva de calibração colorimétrica para a absorbância de azul de metileno a 660 nm, em função da sua concentração.

Este experimento realizado como descrito no item II.3.7, mostrou dependência linear entre a concentração de azul de metileno em solução aquosa e suas absorbâncias, na faixa de concentração estudada, permitindo que seja calculada a concentração de uma amostra a partir da medida da sua absorbância, multiplicada pelo inverso do coeficiente angular, obtido da equação linear da Figura III.3.

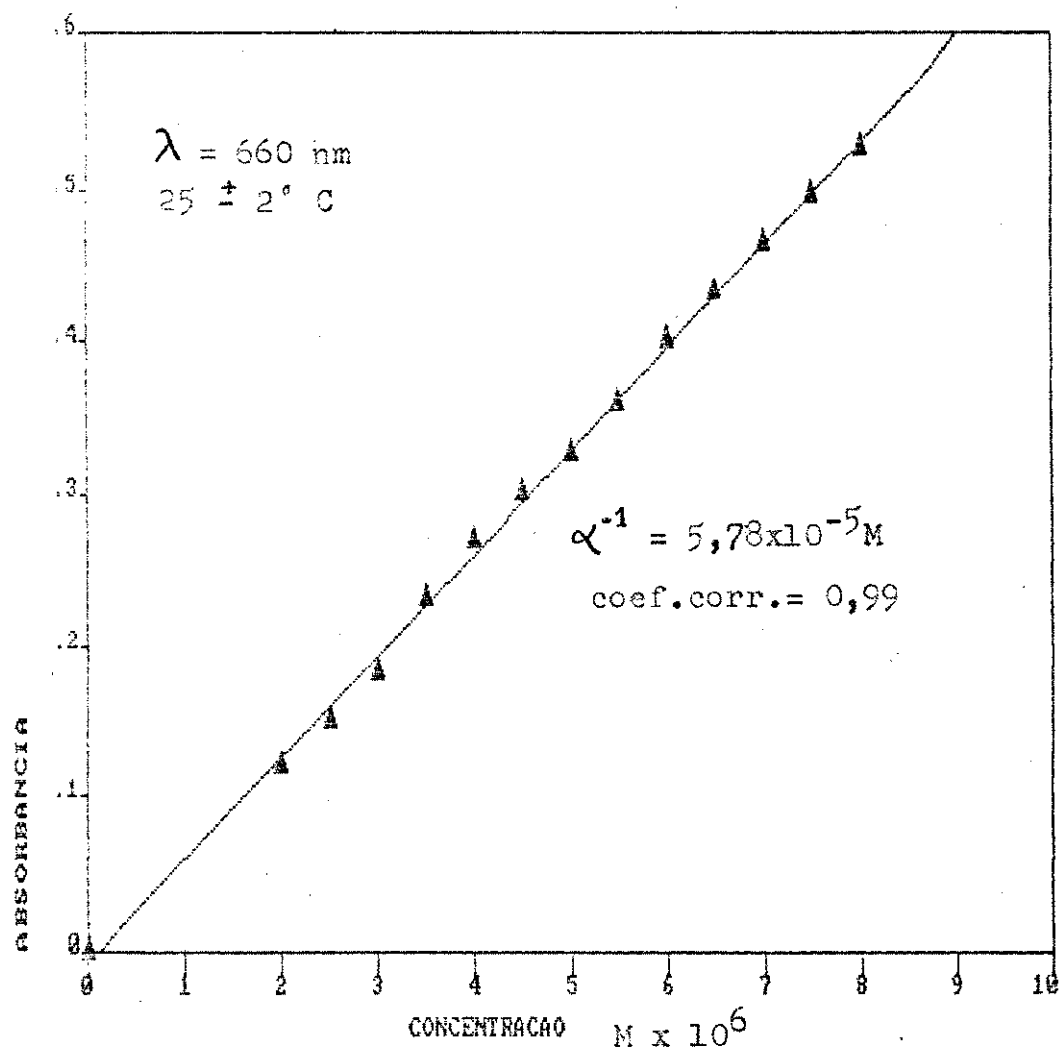


Figura III.3: Curva de calibração colorimétrica para a absorção de soluções aquosas de azul de metileno a 660 nm, em função da sua concentração

III.3-ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CRISOTILA.

Estes experimentos foram realizados de acordo ao descrito no item II.3.7, com a finalidade de quantificar o grau de abertura dos feixes de fibras de crisotila, antes e após os tratamentos de fibrilização indicados nos itens II.3.1, II.3.2 e II.3.3.

III.3.1- Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila in natura.

A crisotila SRL destes experimentos de adsorção, foi usada na forma em que recebida; assim, é chamada de "in natura".

Tabela III.1: Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sobre crisotila SRL in natura; estes dados correspondem a uma triplicata.

III.3- Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila in natura, e submetida aos tratamentos descritos nos itens II.3.1, II.3.2, II.3.3 e II.3.4:

Isoterma 01

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq(M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5033	98,5	0,0065	0,10	1,0	0,10
2,0	0,5029	95,0	0,0223	0,35	1,9	0,2
4,0	0,4992	68,6	0,1637	2,60	3,7	0,7
6,0	0,4993	21,5	0,6676	10,0	5,0	2,0
8,0	0,4992	6,0	1,2218	19,1	6,1	3,1

Isoterma 02

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5002	99,7	0,0013	0,02	1,0	0,02
2,0	0,5014	96,7	0,0146	0,23	2,0	0,1
4,0	0,5000	84,6	0,0726	1,10	3,9	0,3
6,0	0,5000	37,2	0,4295	6,70	5,3	1,3
8,0	0,5011	7,0	1,1549	18,0	6,2	2,9

Isoterma 03

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,4990	100,0	0,0000	0,0	1,0	0,0
2,0	0,4902	93,5	0,0292	0,46	2,0	0,2
4,0	0,5010	88,2	0,0545	0,85	3,9	0,2
6,0	0,4958	41,0	0,3872	6,0	5,4	1,1
8,0	0,4994	8,0	1,0969	17,0	6,3	2,7

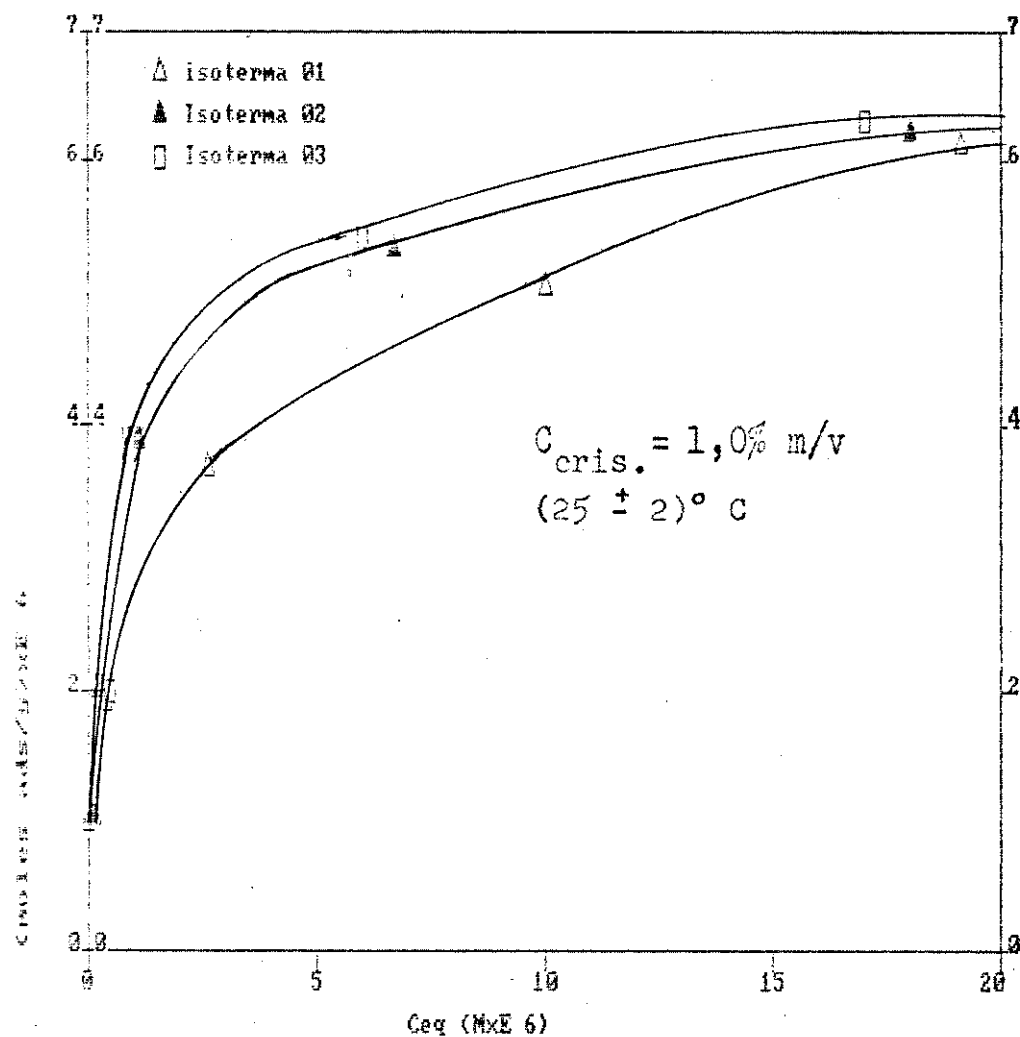


Figura III.4: Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre cristotila in natura. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.1.

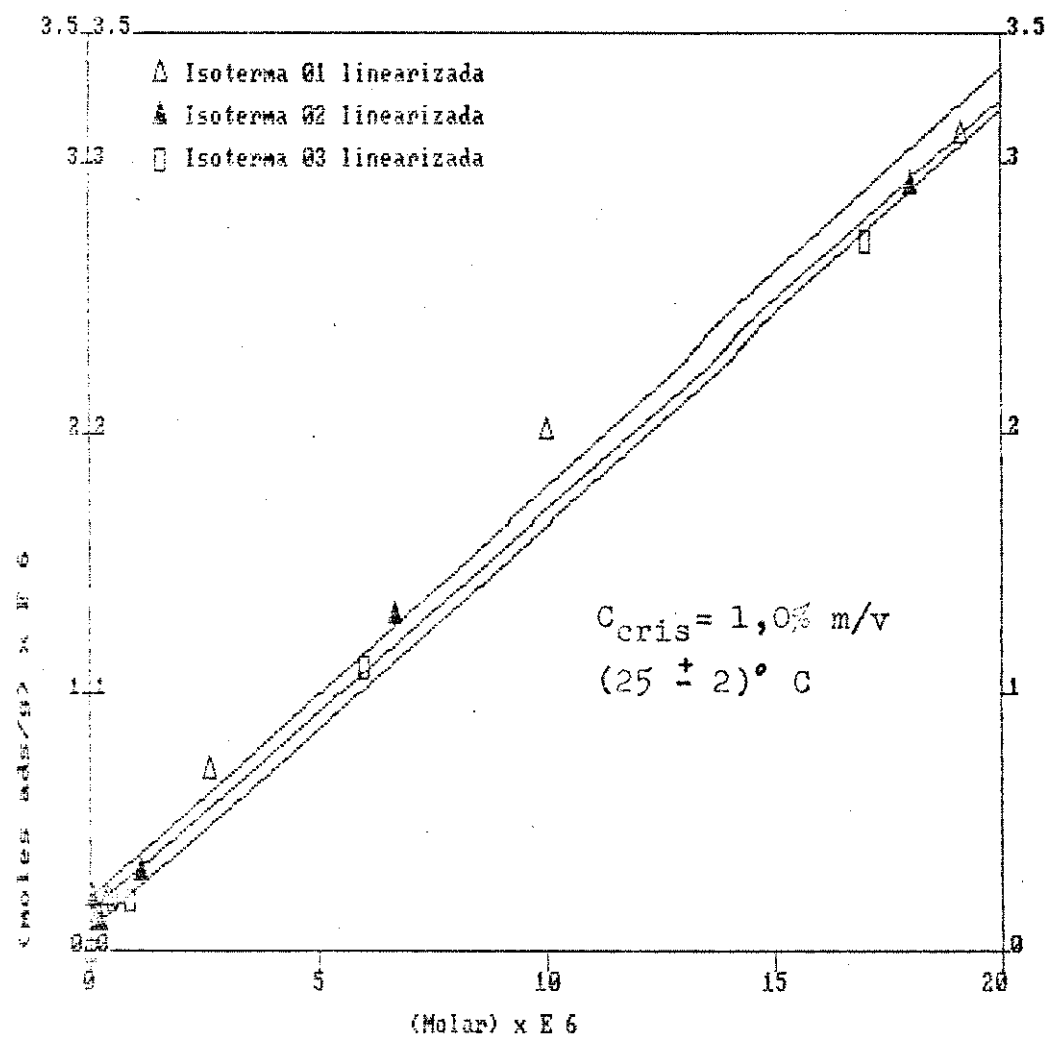


Figura III.5: Isothermas da Figura III.4 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.1.

Tabela III.2- Valores da capacidade de adsorção de azul de metileno (V_m) para a crisotila in natura, obtidos a partir da equação das isotermas linearizadas da Figura III.5

Isoterma	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$
01	6,325
02	6,464
03	6,423
media	$6,349 \pm 0,034$
desv. rel.	0,5 %

Os dados apresentados na Tabela III.1 e III.2 e nas Figuras III.4 e III.5 mostram que o comportamento de adsorção de azul de metileno sobre crisotila é bastante reprodutível, o que permite supor tratar-se de processo termodinâmico. Ademais, os dados ajustam-se adequadamente ao modelo de Langmuir, especialmente na faixa de C_{eq} de 0 a 10×10^6 M (região não linear), que é a faixa em que o modelo deve ser testado.

III.3.2-Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada.

A crisotila SRL utilizada nestes experimentos foi previamente lavada sobre peneira Tyler 250, segundo descrito no item II.3.1.

Tabela III.3: Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sobre crisotila SRL lavada sobre peneira Tyler 250. As três séries de dados correspondem a uma triplicata.

Isoterma nº 04

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,4998	99,6	0,0017	0,026	1,0	0,03
2,0	0,5002	91,5	0,0386	0,60	1,9	0,3
4,0	0,5005	38,3	0,4168	6,50	3,3	2,0
6,0	0,4997	9,4	1,0269	16,0	4,4	3,6
8,0	0,5001	3,0	1,5229	24,0	5,6	4,3

Isoterma nº 05

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5187	99,5	0,0022	0,034	1,0	0,03
2,0	0,5125	95,8	0,0186	0,30	1,9	0,2
4,0	0,5061	57,6	0,2396	3,70	3,6	1,0
6,0	0,5042	12,0	0,9208	14,0	4,6	3,0
8,0	0,4979	2,5	1,6021	25,0	5,5	4,5

Isoterma nº 06

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5065	98,9	0,0048	0,075	1,0	0,07
2,0	0,4995	95,9	0,0182	0,28	2,0	0,1
4,0	0,5022	50,8	0,2941	4,6	3,5	1,3
6,0	0,5037	11,0	0,9586	15,0	4,5	3,3
8,0	0,5069	2,5	1,6021	25,0	5,4	4,6

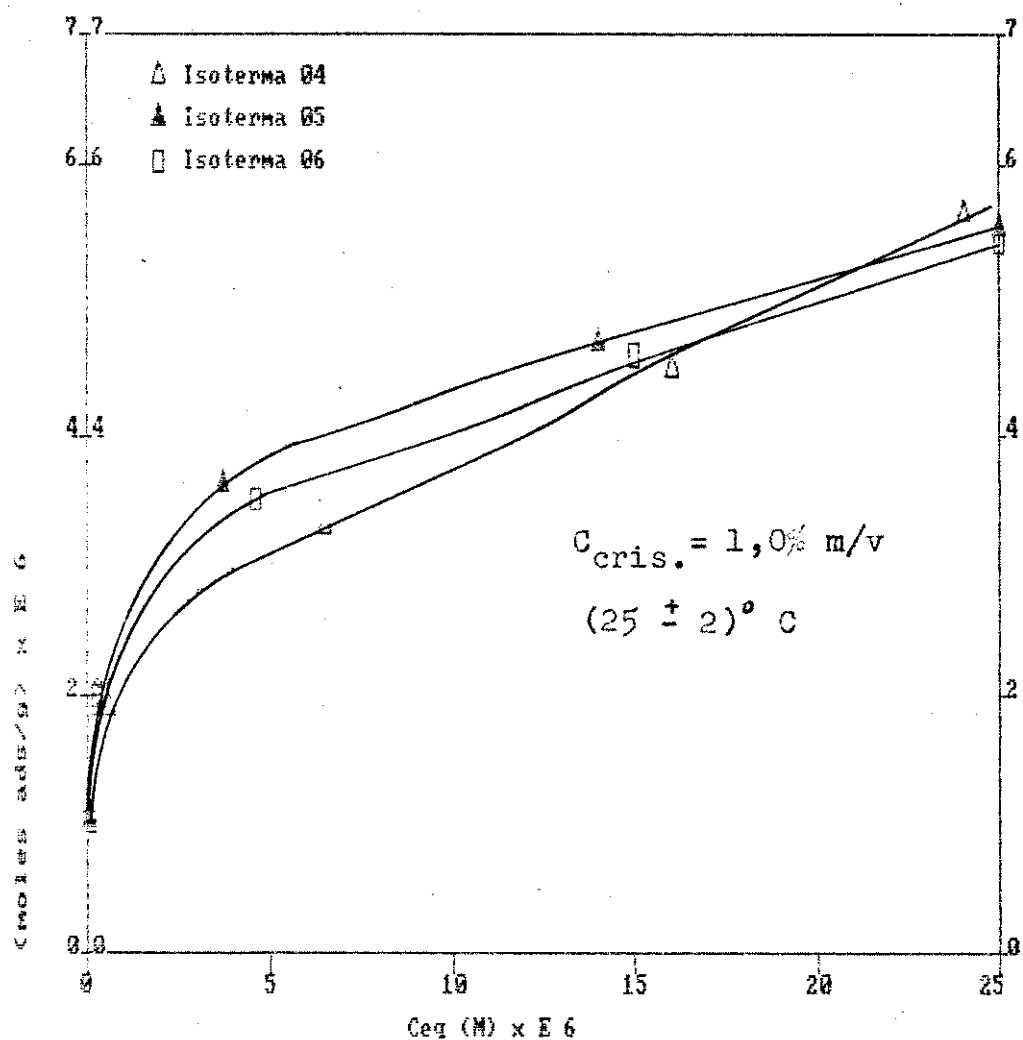


Figura III.6: Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.3.

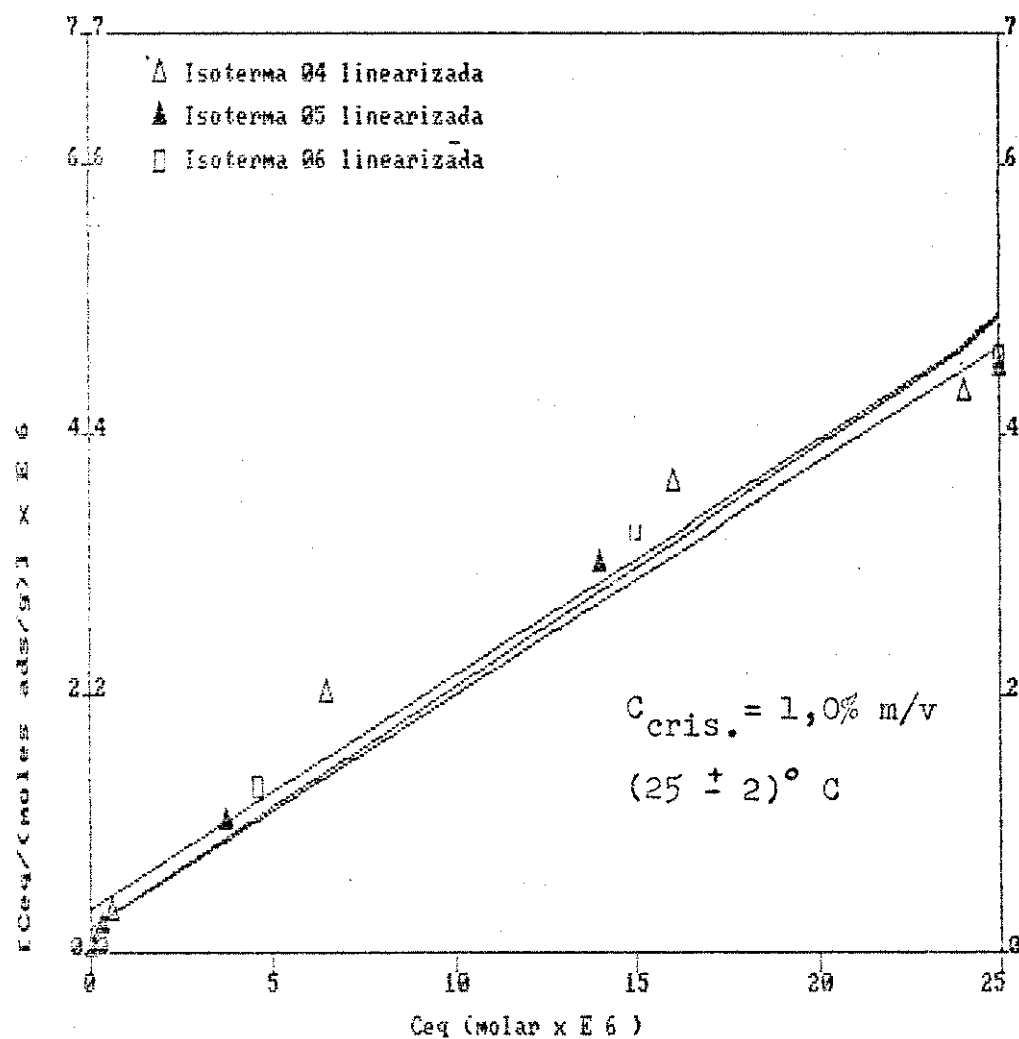


Figura III.7: Isothermas da Figura III.6 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.3.

Tabela III.4- Valores da capacidade de adsorção de azul de metileno (V_m), para crisotila SRL lavada sobre peneira Tyler 250, obtidas a partir da equação das isotermas linearizadas da Figura III.7.

Isoterma	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$
04	5,549
05	5,587
06	5,414
media	$5,516 \pm 0,037$
desv. rel.	0,7 %

Os dados apresentados nas Tabelas III.3 e III.4 e nas Figuras III.6 e III.7 indicam uma diminuição na capacidade de adsorção frente à da crisotila in natura, o que é esperado, desde que a lavagem sobre peneira elimina o material mais finamente dividido.

III.3.3-Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila SRL lavada e ultrassonificada.

A crisotila SRL utilizada nestes experimentos foi previamente lavada sobre peneira Tyler 250, como descrito no item II.3.1, e ultrassonificada por 30 min. a 250 kHz, como descrito no item II.3.2.

Tabela III.5: Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sobre crisotila SRL lavada e ultrassonificada. As três séries de dados correspondem a uma triplicata.

Isoterma nº 07:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5002	99,4	0,0026	0,047	1,0	0,05
2,0	0,5041	97,8	0,0097	0,20	2,0	0,10
4,0	0,5003	85,0	0,0706	1,3	3,9	0,30
6,0	0,5029	65,4	0,1844	3,3	5,6	0,6
8,0	0,4984	34,2	0,4660	8,4	7,2	1,2
10,0	0,5078	14,7	0,8327	13,0	8,6	1,5

Isoterma nº 08:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5020	99,7	0,0013	0,02	1,0	0,02
2,0	0,5014	97,5	0,0110	0,17	2,0	0,09
4,0	0,4989	84,5	0,0731	1,10	3,9	0,3
6,0	0,4996	65,0	0,1871	2,90	5,7	0,5
8,0	0,5003	36,0	0,4437	6,90	7,3	0,9
10,0	0,5007	15,0	0,6990	13,0	8,7	1,5

Isoterma nº 09:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,4987	100,0	0,0000	0,0	1,0	0,0
2,0	0,5022	98,0	0,0088	0,14	2,0	0,07
4,0	0,5004	85,0	0,0706	1,10	3,9	0,30
6,0	0,4998	65,5	0,1838	2,90	5,7	0,50
8,0	0,4986	33,0	0,4815	7,50	7,3	1,0
10,0	0,5012	14,0	0,8297	13,0	8,7	1,5

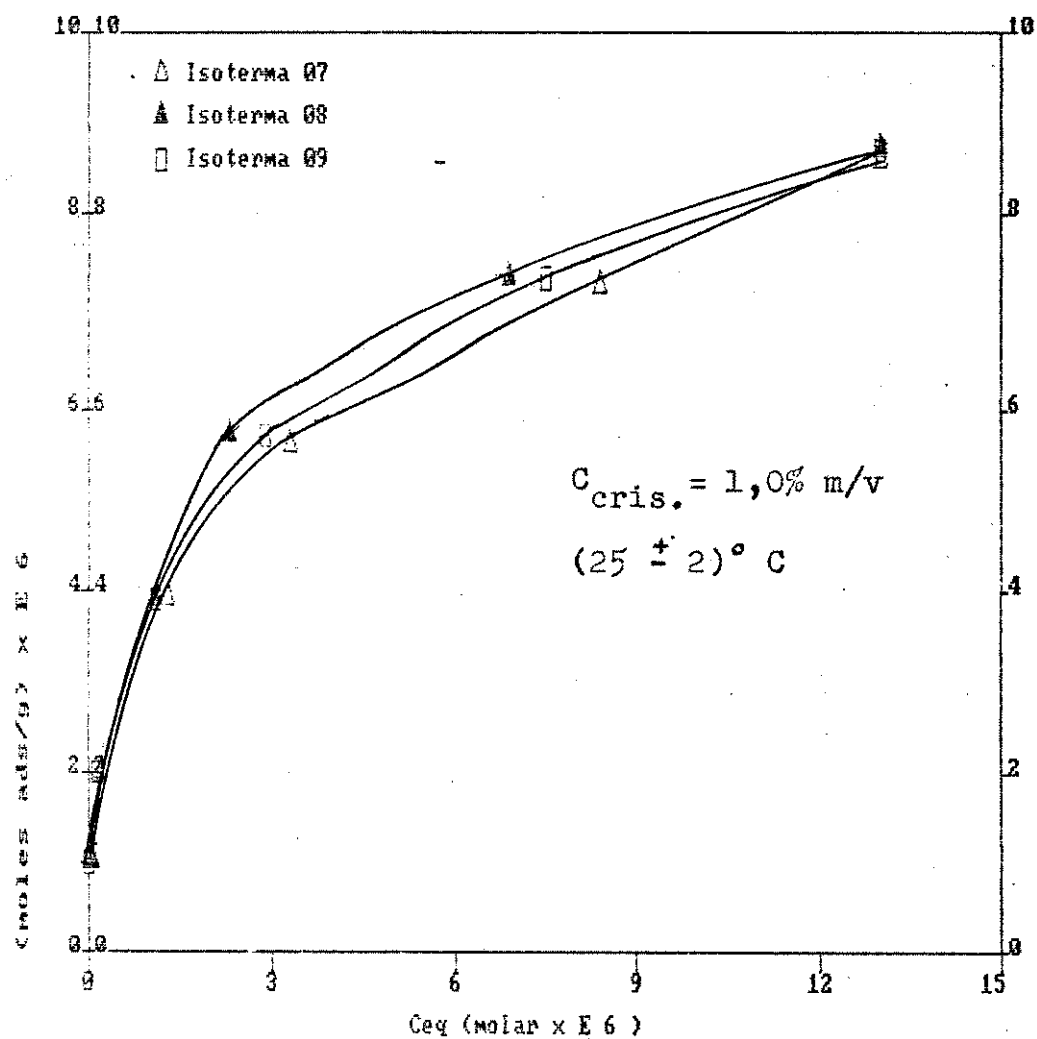


Figura III.8: Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 e ultrassonificadas por 30 min. a 250 kHz. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.5.

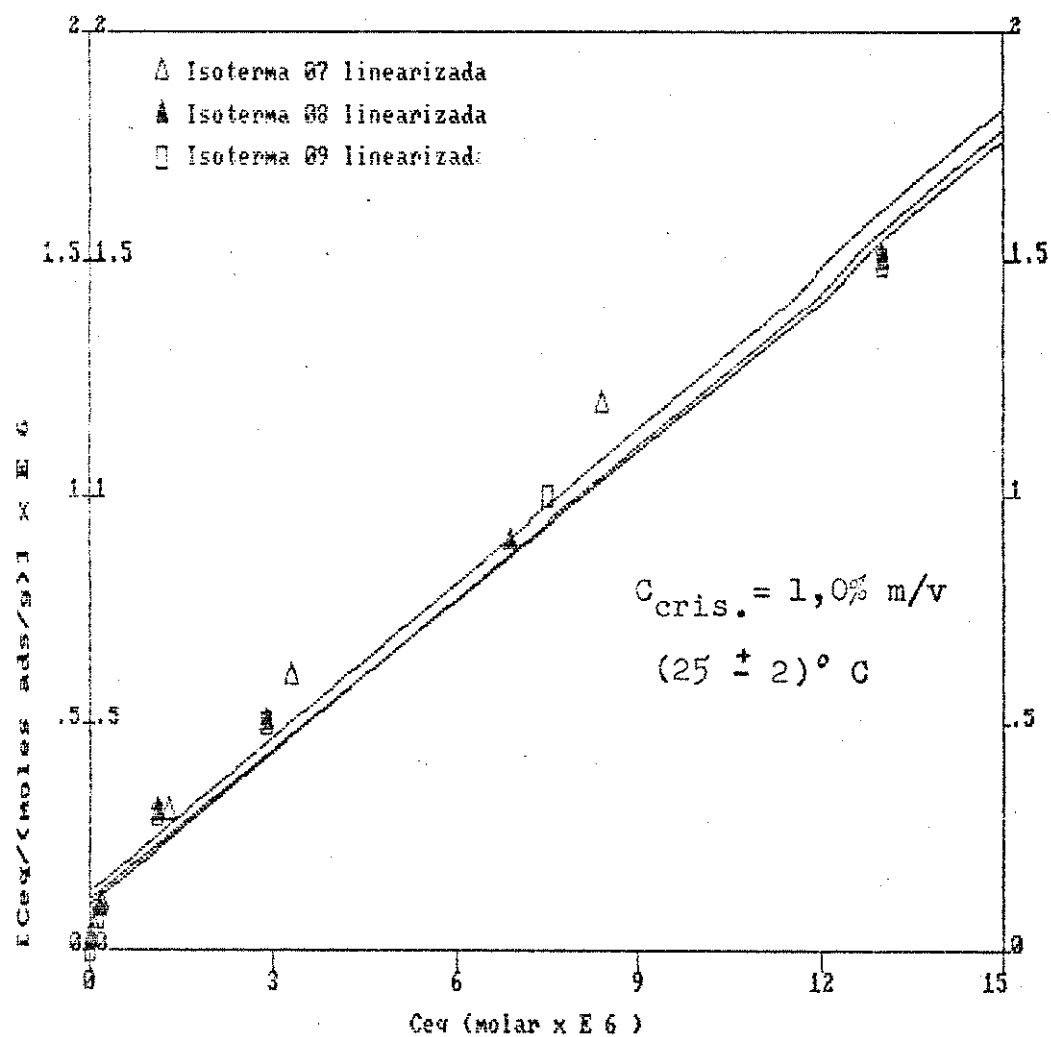


Figura III.9: Isotermas da Figura III.8 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.5

Tabela III.6: Valores da capacidade de adsorção de azul de metileno (V_m), para crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 e ultrassonicada a 250 kHz por 30 min., obtidos a partir da equação das isotermas linearizadas da Figura III.9.

Isoterma	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$
07	8,826
08	9,116
09	8,944
media	$8,962 \pm 0,103$
desv. rel.	1,15 %

Esta série de experimentos mostra que o tratamento com ultra-som aumenta a capacidade de adsorção da crisotila, o que pode atribuir-se a um aumento no grau de abertura dos feixes de fibras, isto é, a um aumento da área superficial acessível ao corrente.

III.3.4- Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada e ultrassonificada em pH controlado.

A crisotila utilizada nestes experimentos foi lavada e ultrassonificada, como nos experimentos do item II.3.2. Entretanto a ultrassonificação, ao invés de realizada em água, o foi em solução tampão HAc/NaAc, como descrito no item II.3.3.

Tabela III.7: Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sobre crisotila SRL lavada e ultrassonificada em pH controlado. As três séries de dados correspondem a uma triplicata.

Isoterma nº10:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	Z T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5014	100,0	0,0000	0,0	1,0	0,0
2,0	0,4987	100,0	0,0000	0,0	2,0	0,0
4,0	0,5000	99,5	0,0022	0,034	4,0	0,008
5,0	0,4986	98,0	0,0088	0,14	5,0	0,028
6,0	0,5015	94,8	0,0232	0,36	5,9	0,061
8,0	0,5010	85,8	0,0665	1,00	7,9	0,13
10,0	0,5023	64,9	0,1877	2,90	9,7	0,30
12,0	0,5004	32,4	0,4894	7,60	11,2	0,68

Isoterma nº11:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	Z T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5007	100,0	0,0000	0,0	1,0	0,00
2,0	0,4996	100,0	0,0000	0,0	2,0	0,00
4,0	0,5012	99,5	0,0021	0,033	4,0	0,008
5,0	0,5002	97,6	0,0105	0,16	5,0	0,032
6,0	0,5022	92,4	0,0343	0,54	5,9	0,092
8,0	0,4987	85,5	0,0680	1,10	7,9	0,14
10,0	0,5002	51,0	0,2924	4,60	9,5	0,48
12,0	0,4998	20,0	0,6989	11,00	10,9	1,00

Isoterma nº12:

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	Z T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,4993	100,0	0,0000	0,0	1,0	0,0
2,0	0,4987	100,0	0,0000	0,0	2,0	0,0
4,0	0,5012	99,5	0,0022	0,034	4,0	0,008
5,0	0,5003	98,5	0,0066	0,10	5,0	0,020
6,0	0,4999	93,5	0,0292	0,46	5,9	0,078
8,0	0,5023	86,0	0,0655	1,00	7,9	0,13
10,0	0,4994	60,5	0,2182	3,40	9,7	0,35
12,0	0,5005	27,5	0,5607	8,70	11,1	0,78

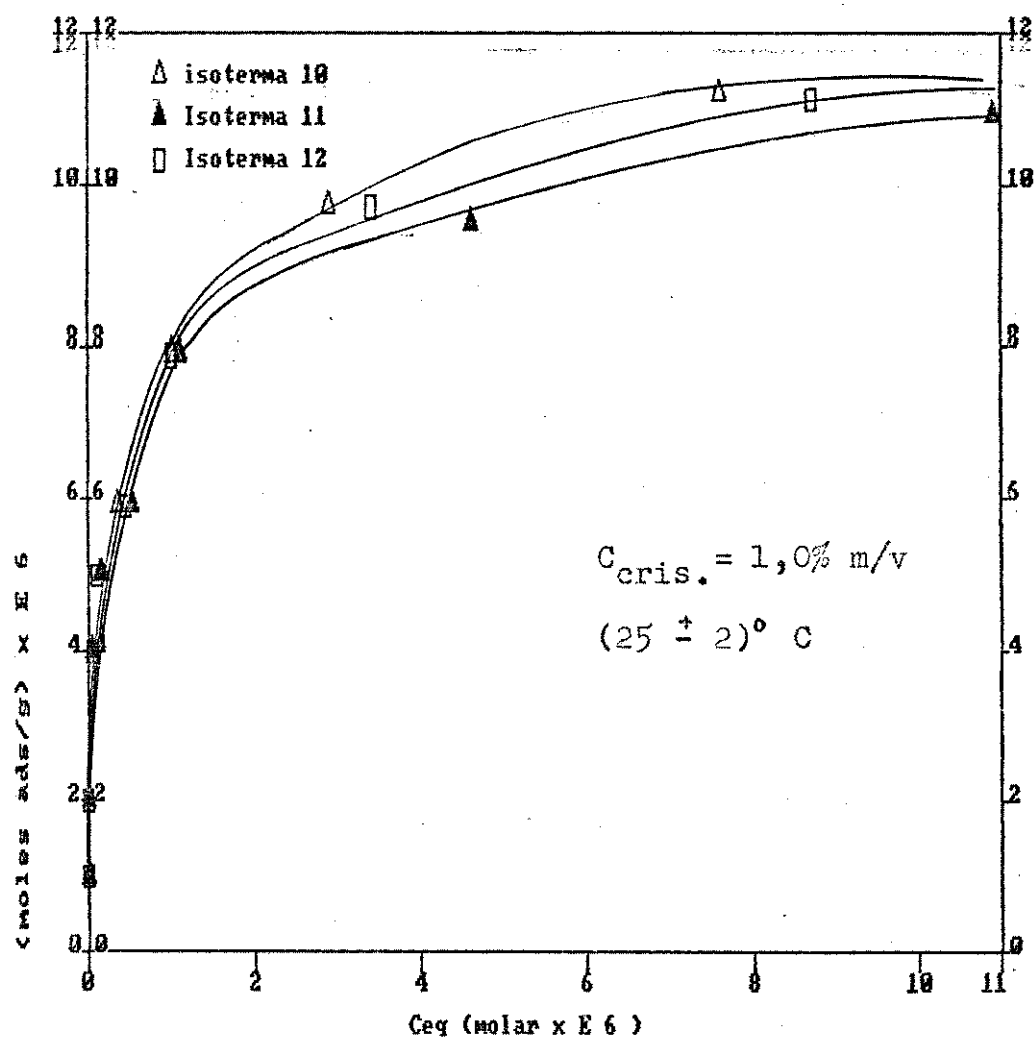


Figura III.10- Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 e ultrassonificada por 30 min. a 250 kHz, em meio HAc/NaAc $3,3 \times 10^{-2} \text{ M}$. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.7.

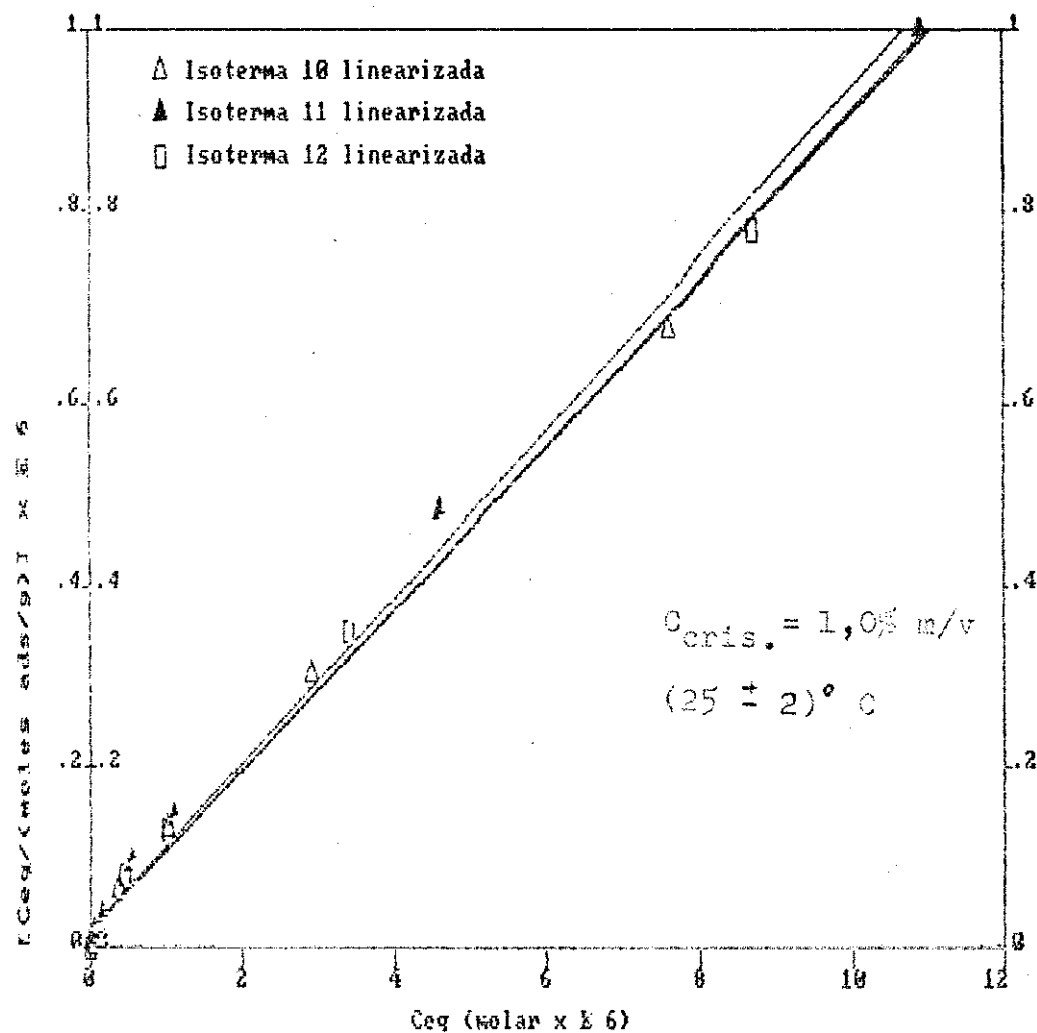


Figura III.11- Isothermas da Figura III.7 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.7.

Tabela III.8- Valores da capacidade de adsorção de azul de metileno para a crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, e ultrassonificada a 250 kHz, em meio HAC/NaAc $3,3 \times 10^{-2}$ M, obtidos a partir da equação das isotermas linearizadas da Figura III.11

Isoterma	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$
10	11,242
11	10,918
12	11,203
media	11,123 $\pm$ 0,101
desv. rel.	0,89 %

Esta série de dados mostra que a eficiência do ultrassom na abertura dos feixes de fibras de crisotila pode ser bastante melhorada ajustando-se o pH e, provavelmente, a força iônica.

III.4- ESTUDO DA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO DE SUSPENSÕES DE CRISOTILA.

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de verificar o grau de fibrilização dos feixes de crisotila , pois é sabido que, mantendo todos os demais parâmetros constantes, a velocidade de sedimentação de uma suspensão é diretamente proporcional ao tamanho das partículas.

O procedimento, descrito no item II.3.9, é muito simples e possibilitou a obtenção das curvas abaixo. O método é bastante reprodutível para amostras submetidas ao mesmo tratamento. Nas condições escolhidas, o método é sensível às variações causadas pelos diversos tratamentos aplicados à crisotila.

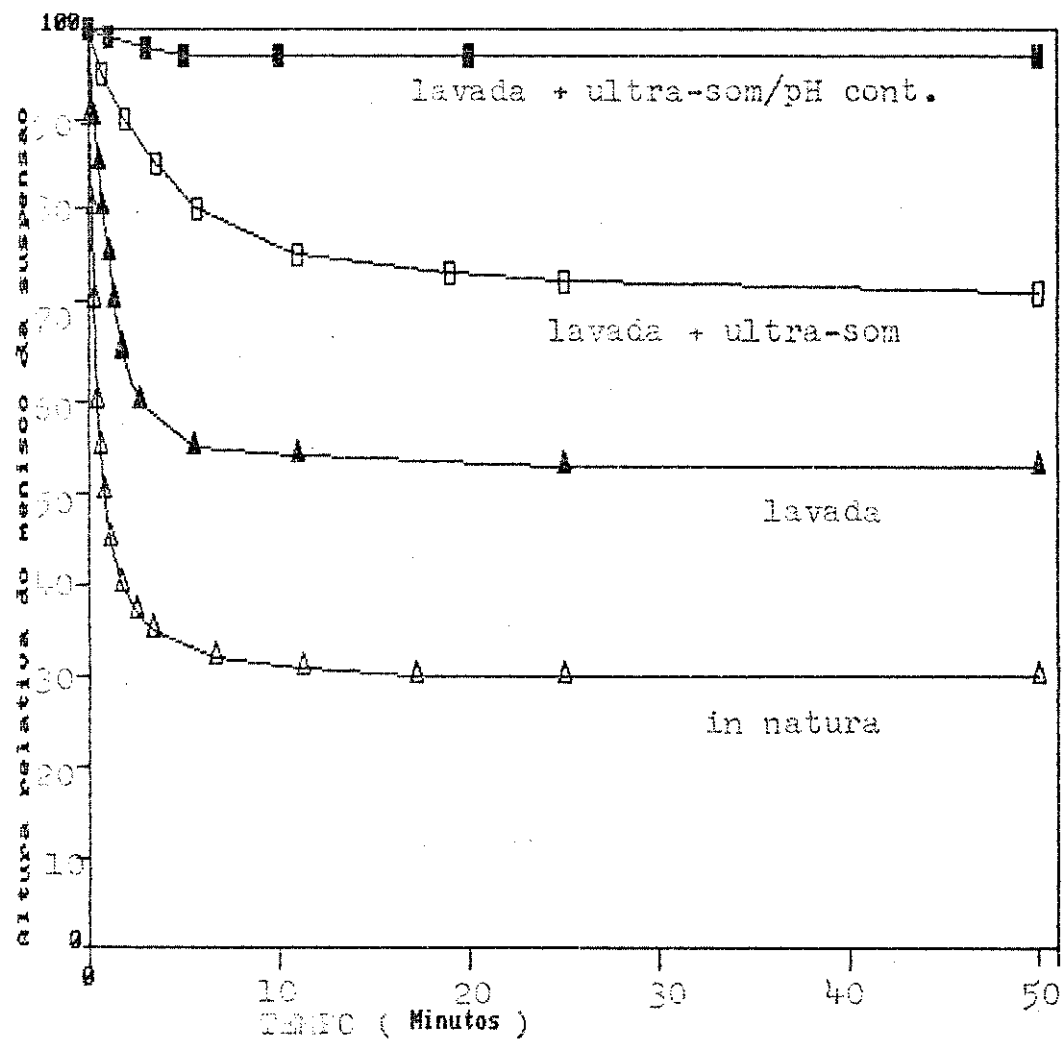


Figura III.12- Curvas de velocidade de sedimentação em função do tempo, para suspensões de crisotila submetida a diversos tratamentos.

III.5- ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO ULTRA-SOM.

Estes experimentos foram realizados para verificar se o efeito de exposição da crisotila ao ultra-som depende do tempo de ultrassonificação. Se tal, é necessário determinar-se o tempo ótimo para fibrilização máxima.

A Tabela III.9 e as Figuras III.13 e III.14 abaixo apresentam os resultados obtidos para as isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila submetida a tratamento com ultra-som, segundo descrito no item II.3.2. O tempo de ultrassonificação foi variado entre 0 e 30 minutos.

Tabela III.9: Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, sobre crisotila SKI lavada e ultrassonificada por diversos tempos.

Isoterma 13 - Tempo de ultrassonificação: 0 min.

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,4998	99,6	0,0017	0,026	1,0	0,03
2,0	0,5002	91,5	0,0386	0,60	1,9	0,30
4,0	0,5005	38,3	0,4168	6,5	3,3	2,0
6,0	0,4997	9,4	1,0269	16,0	4,4	3,6
8,0	0,5001	3,0	1,5229	24,0	5,6	4,3

Isoterma 14 - Tempo de ultrassonificação: 10 min.

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5001	99,7	0,0013	0,020	1,0	0,020
2,0	0,4997	96,5	0,0155	0,24	2,0	0,12
4,0	0,4999	85,0	0,0701	1,10	3,9	0,28
6,0	0,5003	37,0	0,4318	6,7	5,3	1,30
8,0	0,5007	7,0	1,1549	18,0	6,2	2,90

Isoterma 15 - Tempo de ultrassonificação: 20 min.

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5009	99,7	0,0013	0,020	1,0	0,020
2,0	0,4993	98,0	0,0088	0,14	2,0	0,070
4,0	0,4992	89,0	0,0506	0,79	3,9	0,20
6,0	0,5012	42,0	0,3768	5,90	5,4	1,10
8,0	0,4995	11,0	0,9586	15,0	6,5	2,31

Isoterma 16 - Tempo de ultrassonificação: 30 min.

Cinic(M) $\times 10^5$	m(g)	% T	A	Ceq (M) $\times 10^6$	n^0 (mol/g) $\times 10^6$	Ceq/ n^0
1,0	0,5002	99,4	0,0026	0,047	1,0	0,05
2,0	0,5041	97,8	0,0097	0,20	2,0	0,10
4,0	0,5003	85,0	0,0706	1,30	3,9	0,30
6,0	0,5029	65,4	0,1844	3,30	5,6	0,60
8,0	0,4984	34,2	0,4660	8,40	7,2	1,2
10,0	0,5078	14,7	0,8327	13,0	8,6	1,5

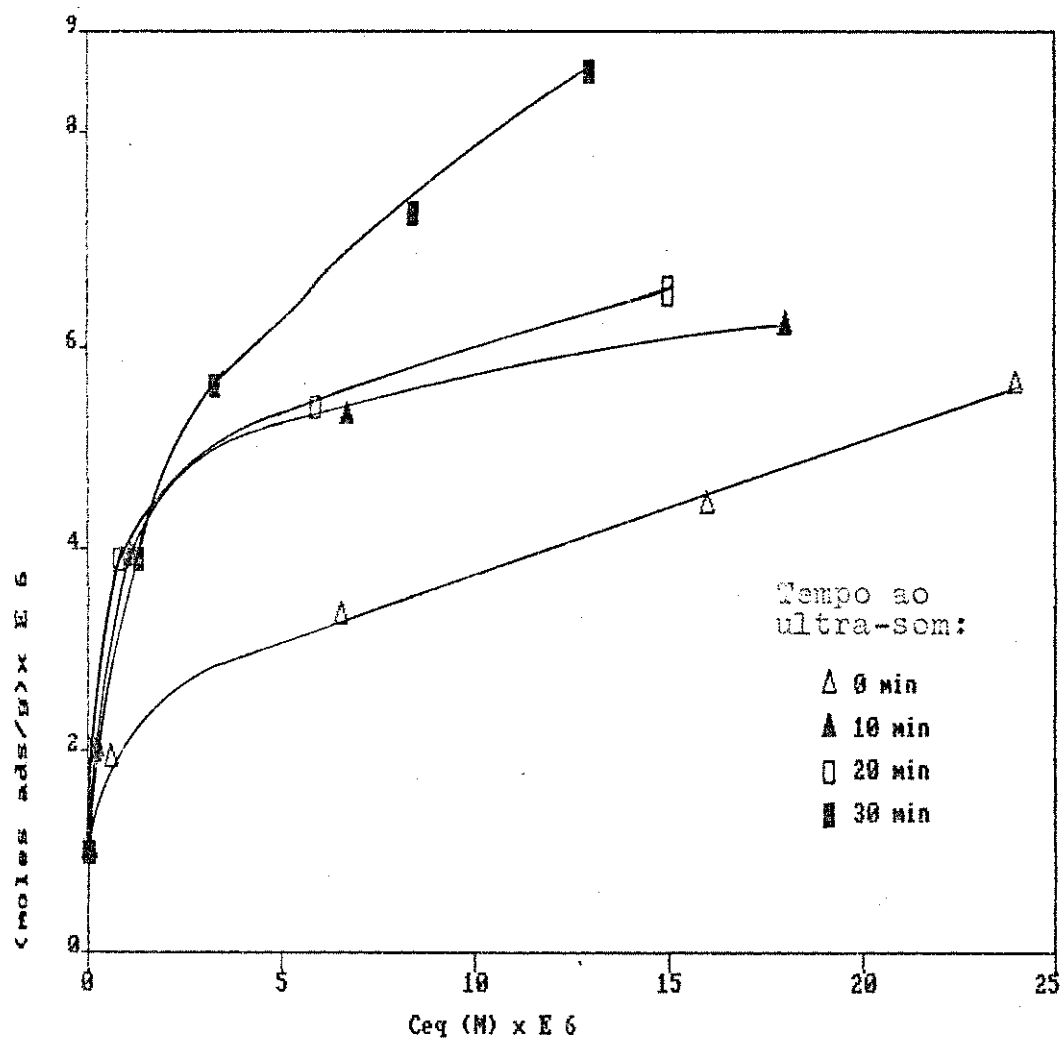


Figura III.13 - Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada e ultrassonificada por vários períodos de tempo. Os pontos correspondem aos dados da Tabela III.9.

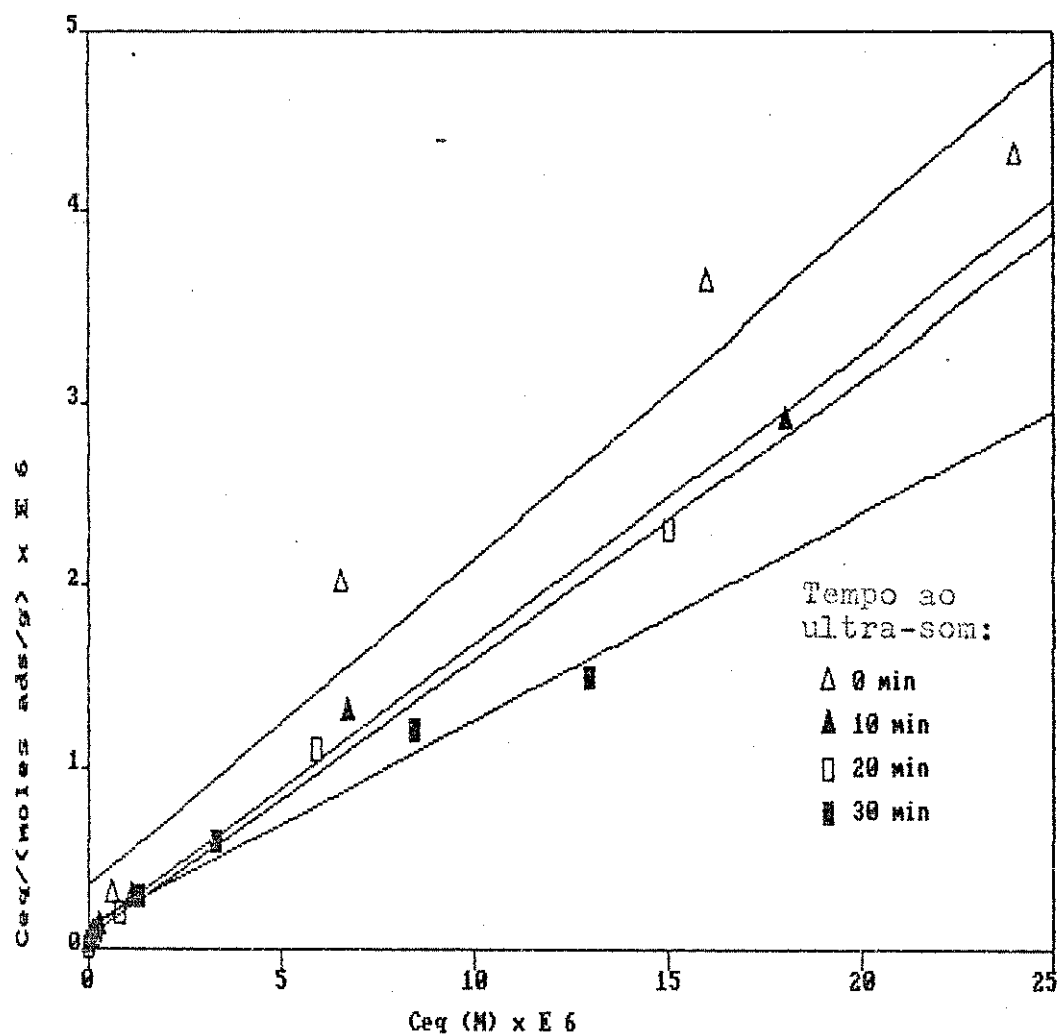


Figura III.14 - Isothermas da Figura III.13 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.9

Tabela III.10 - Valores da capacidade de adsorção (V_m) de azul de metileno para crisotila lavada e ultrassonificada por diversos tempos, obtidos das isotermas linearizadas da Figura III.14.

Tempo ao ultra-som	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$	% var. rel.*
0	5,52 $\pm$ 0,014	---
10	6,30 $\pm$ 0,10	14,2
20	6,56 $\pm$ 0,10	19,1
30	8,96 $\pm$ 0,10	62,6

* variação percentual de V_m com respeito ao V_m obtido sem ultrassonificação.

Esta série de experimentos mostra que o grau de fibrilização depende do tempo de ultrassonificação, no intervalo estudado. Entretanto, tempos maiores que 30 min. não foram usados; assim o tempo limite não foi determinado.

III.6- ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DO TAMPÃO USADO NA ULTRASSONIFICAÇÃO.

Estes experimento foram realizados com o objetivo de verificar se a eficiência do processo de fibrilização por ultrassonificação em solução tamponada depende da concentração do tampão.

A tabela III.11 e as Figuras III.15 e III.16 referem-se as isotermas de adsorção de azul de metileno, sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, e ultrassonificadas a 250 kHz por 30 min. em meio tamponado, para várias concentrações do tampão HAc/NaAc.

Tabela III.11 - Dados referentes aos experimentos de adsorção de azul de metileno em solução aquosa, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, sobre crisotila lavada e ultrassonificada em meio tamponado, como função da concentração do tampão.

Isoterma 17 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 0$

$[\text{Cin}] (\text{M}) \times 10^5$	$m (\text{g})$	$\% \text{ T}$	A	$[\text{Ceq}] (\text{M}) \times 10^6$	$\ln^0 (\text{mol/g}) \times 10^6$	$[\text{Ceq}/n^0]$
1,0	10,5002	99,4	10,0026	0,047	1,0	0,05
2,0	10,5041	97,8	10,0077	0,20	2,0	0,10
4,0	10,5003	85,0	10,0706	1,30	3,9	0,30
6,0	10,5029	65,4	10,1844	3,30	5,6	0,60
8,0	10,4984	34,2	10,4660	8,40	7,2	1,20
10,0	10,5078	14,7	10,8327	13,0	8,6	1,50

Isoterma 18 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

1,0	10,4998	99,8	10,0009	0,014	1,0	0,014
2,0	10,4995	97,8	10,0077	0,15	2,0	0,075
4,0	10,5012	87,0	10,0605	0,94	3,9	0,24
6,0	10,5007	70,0	10,1549	2,40	5,7	0,42
8,0	10,5000	39,5	10,4034	6,30	7,4	0,85
10,0	10,4998	20,0	10,6990	11,0	8,9	1,20

Isoterma 19 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

1,0	10,5003	99,8	10,0009	0,014	1,0	0,014
2,0	10,5010	98,5	10,0066	0,10	2,0	0,050
4,0	10,4990	89,5	10,0482	0,75	3,9	0,19
6,0	10,4996	75,0	10,1249	1,90	5,8	0,33
8,0	10,5007	46,5	10,3325	5,20	7,5	0,69
10,0	10,5002	24,0	10,6198	9,70	9,0	1,10

Isoterma 20 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 3,3 \times 10^{-2} \text{ M}$

1,0	10,4999	100,0	10,0000	0,00	1,0	10,00
2,0	10,5001	100,0	10,0000	0,00	2,0	10,00
4,0	10,5003	99,5	10,0022	0,033	4,0	10,0083
5,0	10,4997	97,6	10,0105	0,16	5,0	10,032
6,0	10,5006	92,4	10,0343	0,54	5,9	10,092
8,0	10,5000	89,5	10,0482	0,75	7,9	10,095
10,0	10,4997	64,9	10,1877	2,90	9,6	10,30
12,0	10,4995	32,4	10,4875	7,60	11,2	10,68
14,0	10,5010	10,8	11,0000	16,0	12,4	11,30

Isoterma 21 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 8,77 \times 10^{-2} \text{ M}$

1,0	10,4999	100,0	10,0000	0,000	1,0	0,00
2,0	10,5007	99,5	10,0022	0,034	2,0	0,034
4,0	10,5010	98,7	10,0057	0,089	4,0	0,022
6,0	10,5003	98,0	10,0088	0,14	6,0	0,023
8,0	10,4989	93,5	10,0292	0,45	7,9	0,057
10,0	10,4995	88,0	10,0555	0,87	9,9	0,088
12,0	10,5003	45,0	10,3468	5,40	11,4	0,47
14,0	10,5010	15,0	10,8239	13,00	12,7	1,02

Isoterma 22 - $[\text{HAc}] = [\text{NaAc}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$

1,0	10,5009	99,2	10,0035	0,055	1,0	0,050
2,0	10,5002	98,5	10,0066	0,10	2,0	0,050
4,0	10,4998	98,8	10,0069	0,081	4,0	0,020
6,0	10,4999	98,2	10,0052	0,12	6,0	0,024
8,0	10,5000	95,5	10,0199	0,31	7,9	0,039
10,0	10,5010	87,0	10,0605	0,99	9,9	0,095
12,0	10,5007	62,5	10,2641	3,20	11,7	0,27
14,0	10,5003	25,5	10,5935	9,30	13,0	0,72

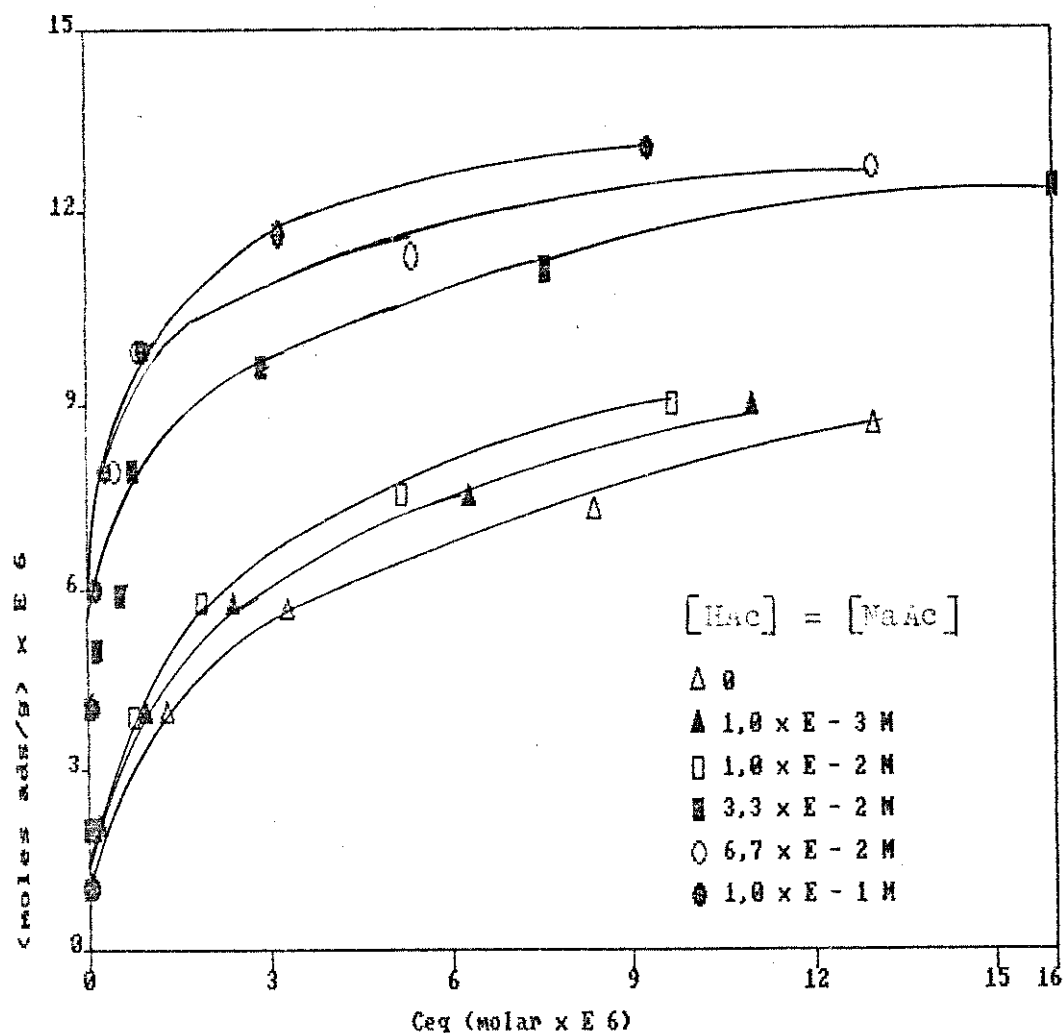


Figura III.15 : Isotermas de adsorção de azul de metileno sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, e ultrassonificadas a 250 kHz por 30 min., em meio tamponado para várias concentrações do tampão HAc/NaAc. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.11.

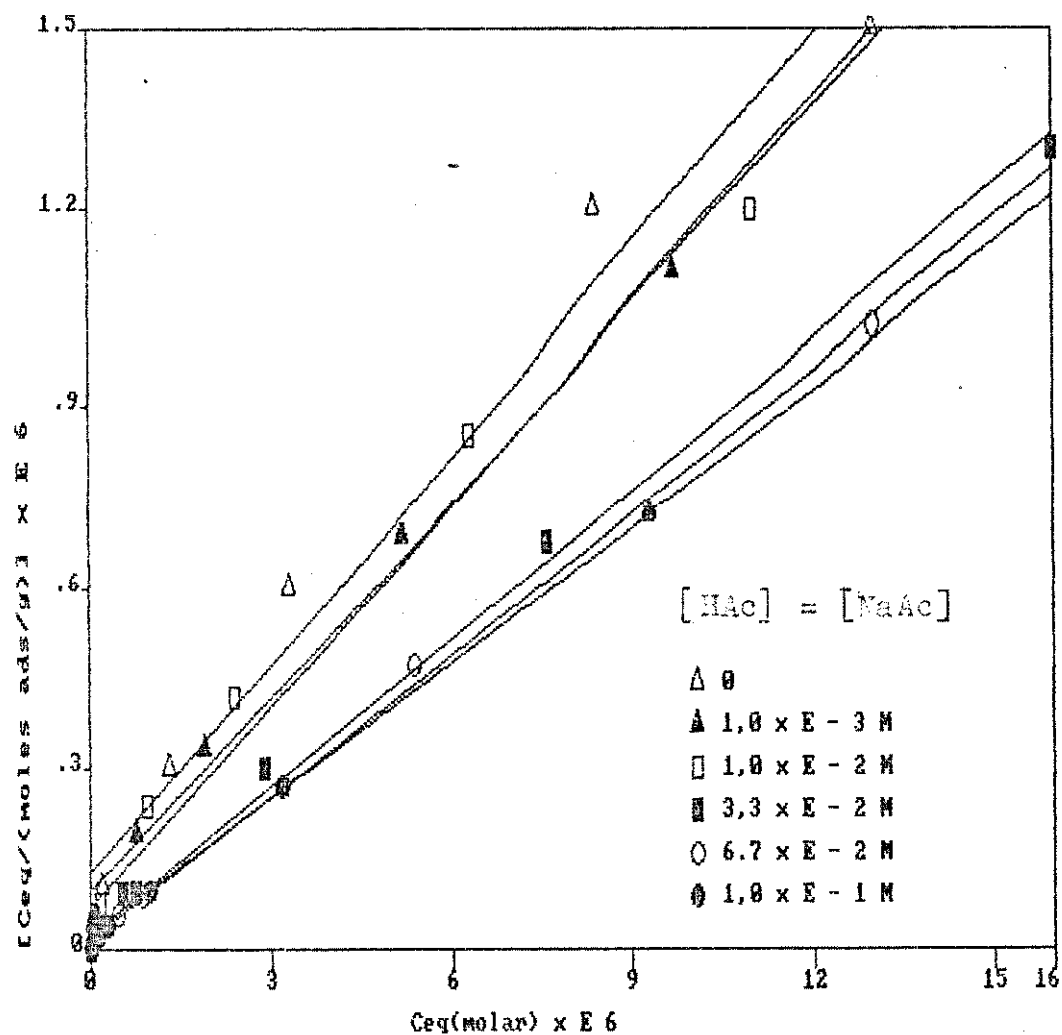


Figura III.16: Isothermas da Figura III.15 linearizadas segundo o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais correspondem aos dados da Tabela III.11.

Tabela III.12: Valores da capacidade de adsorção (V_m) de azul de metileno para crisotila lavada e ultrassonificada em solução tampão, como função da concentração do tampão, obtidos das isotermas linearizadas da Figura III.16.

$[tampão] \times 10^2$	$V_m (mol/g) \times 10^6$	% var. rel.*
0,0	8,96	---
0,10	9,12	1,8
1,0	9,43	5,2
3,3	12,31	37,4
6,7	12,84	43,3
10	13,40	50,0

* variação percentual de V_m com respeito ao V_m obtido após ultrassonificação, sem tampão.

Esta série de experimentos mostra que a concentração do tampão influencia o processo de abertura dos feixes pela ultrassonificação. Mostra, também, que esta dependência tende a diminuir para concentração acima de 7×10^{-2} M.

III.7 - ANÁLISE DO SISTEMA CRISOTILA/H₂O

A interpretação dos resultados obtidos nos itens anteriores requer o conhecimento das interações mais importantes que ocorrem ao se suspender crisotila em água. Dados sobre este sistema são esparsos, sendo os trabalhos de Fundsack (22) (23) (24) os mais completos. Decidiu-se medir pH, condutividade e $[Mg^{2+}]$ no sobrenadante de suspensões envelhecidas de crisotila em água, desde que sabe-se que estes valores variam bastante com a origem do material.

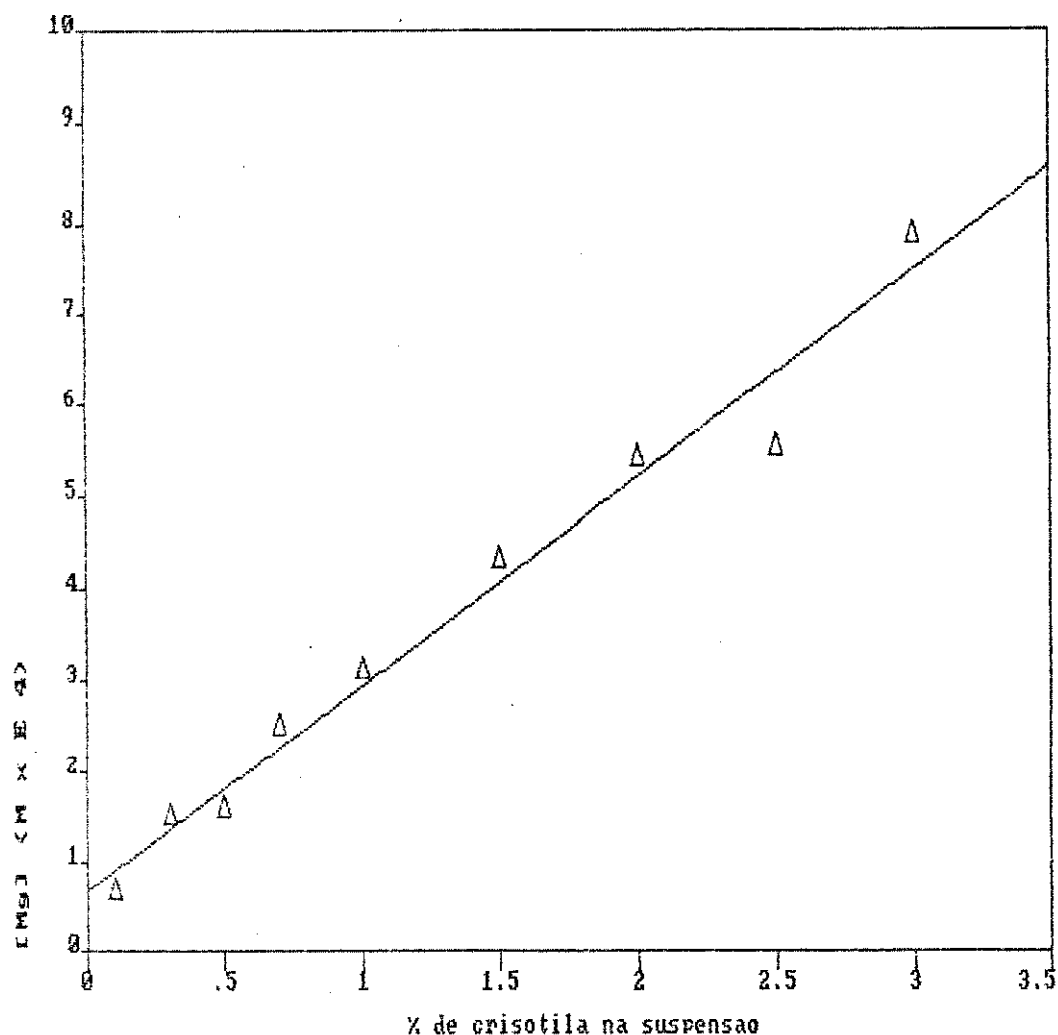


Figura III.17: Teor de Mg^{2+} , obtido por absorção atômica, em sobrenadantes de suspensões envelhecidas de crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, em função da quantidade de crisotila na suspensão, a $25 \pm 2^\circ C$.

Observou-se correlação linear para os dados obtidos, indicando que a quantidade de íons magnésio solubilizados é proporcional a massa de crisotila na suspensão.

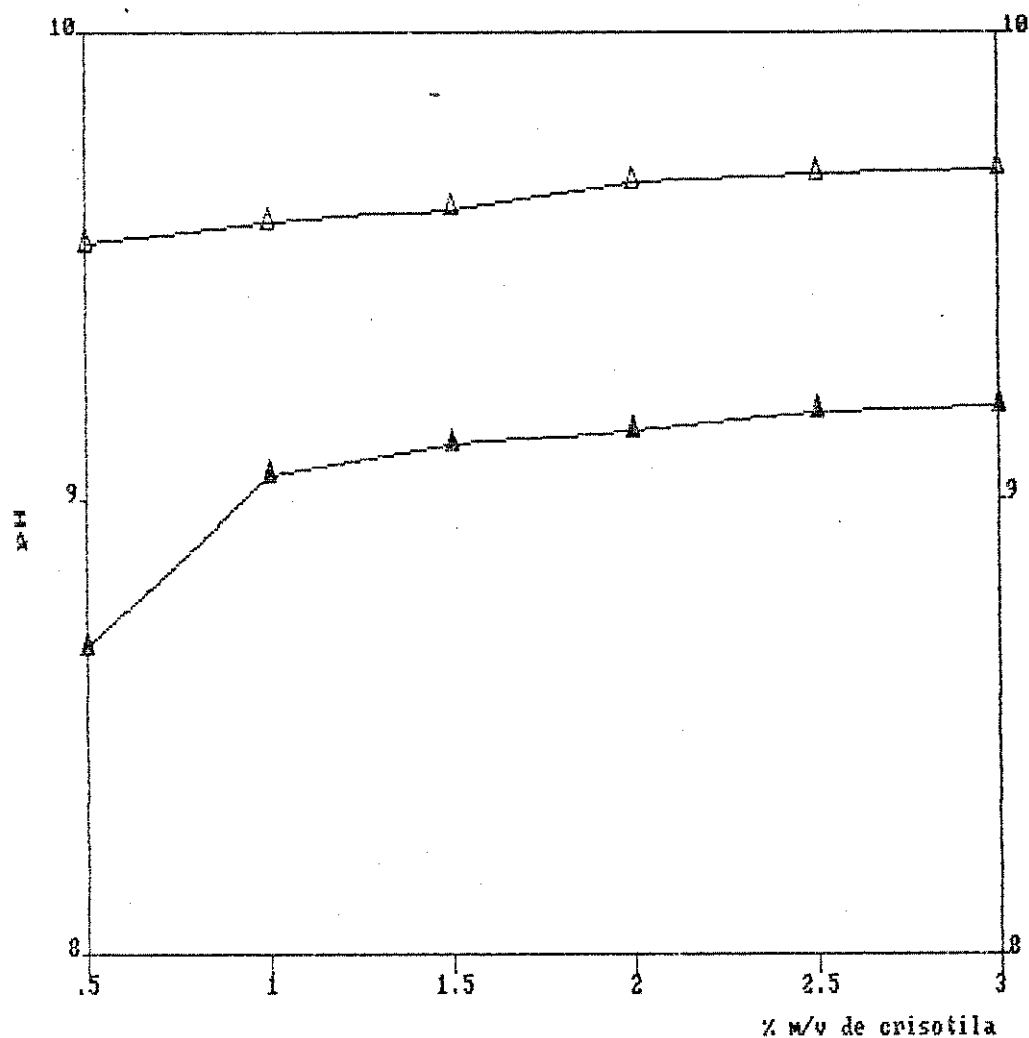


Figura III.18: pH de sobrenadantes de suspensões de crisotila in natura (Δ), e de crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 ($\blacktriangle$), em função da quantidade de crisotila na suspensão, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Observou-se pouca dependência do valor do pH, com a massa de crisotila na suspensão; ocorre diminuição na quantidade de íons hidroxila solubilizados após a lavagem da crisotila sobre peneira Tyler 250.

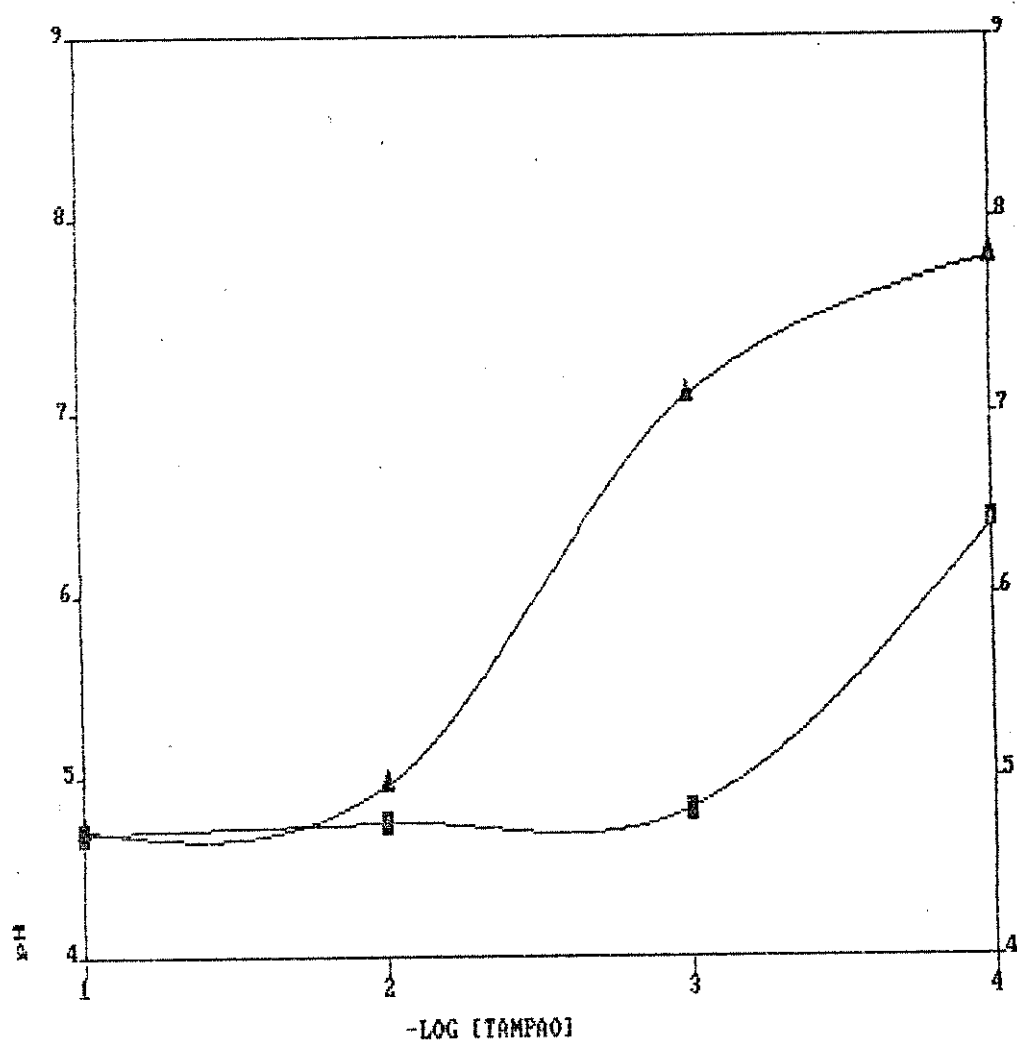


Figura III.19: pH de suspensões envelhecidas de crisotila em tampão equimolar HAc/NaAc, como função da concentração do tampão; (▲) curva experimental; (■) curva teórica de pH da solução tampão. Condições experimentais: 1,0 g de crisotila em 100 ml da solução; $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Extraí-se da Figura III.19, que ocorre interação entre a crisotila e o tampão.

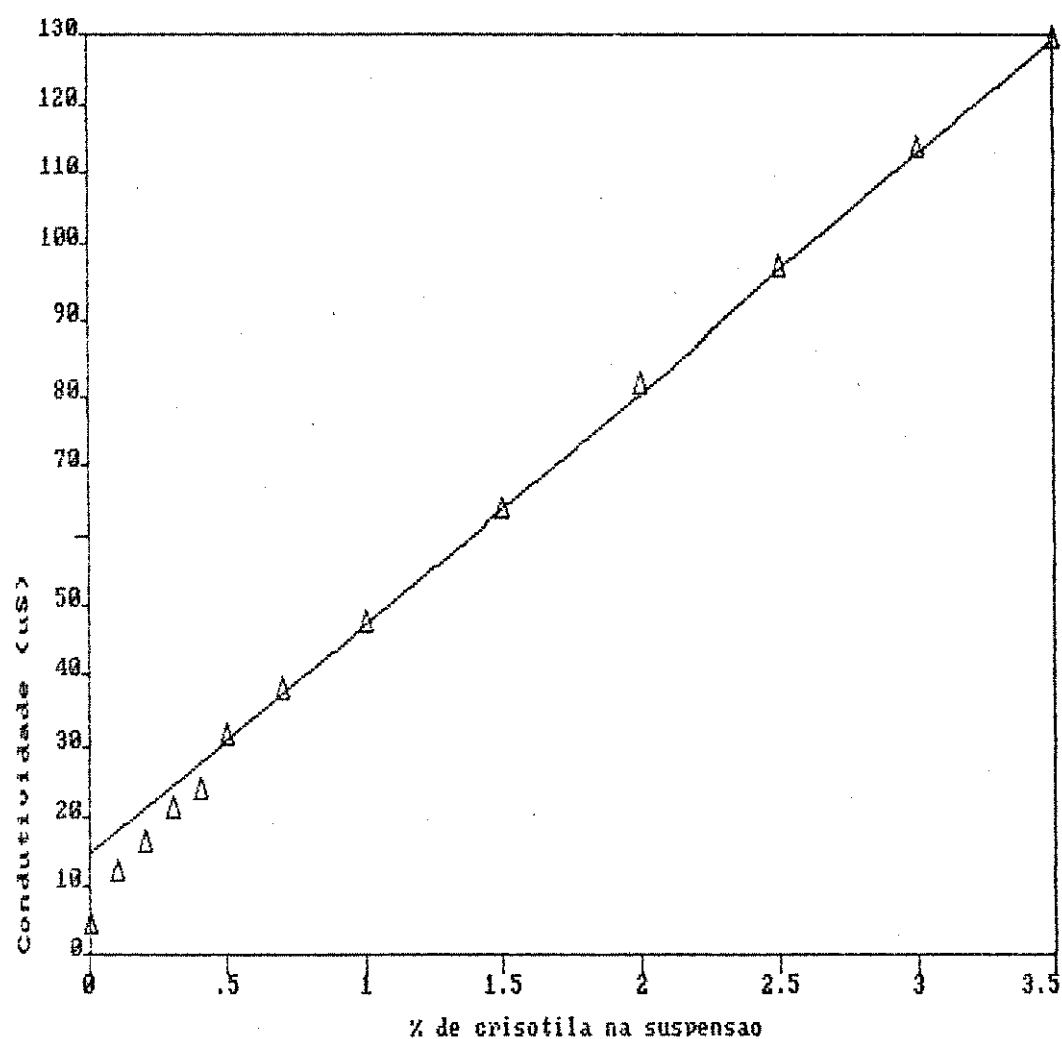


Figura III.20: Condutividade de sobrenadantes de suspensões envelhecidas de crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, em função da quantidade de crisotila na suspensão, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Esta curva de condutividade é característica, como será discutido.

III.8- ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO DE "SACCHAROMYCES CEREVISIAE" SOBRE CRISOTILA ATIVADA

A crisotila ativada apresenta grande área superficial específica e carga líquida positiva, constituindo-se, por causa disto, num promissor suporte para imobilização de diversas substâncias. Os experimentos deste item referem-se à adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" que foi escolhido por ser de interesse em reações de fermentação alcoólica, e por ser um material barato e disponível.

Inicialmente testou-se a capacidade de adsorção do fermento. Para tanto, colocou-se 1,00 g de crisotila lavada e ultrassonificada em tampão, em um erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se 1,00 g de fermento da marca Fleischmann, recentemente adquirido, e 200ml de água destilada, a 25° C. Com auxílio de um misturador de hélices, agitou-se a suspensão por 20 minutos; filtrou-se sobre uma peneira Tyler 250. O filtrado apresentou-se bastante límpido, indicando que praticamente todas as células se fixaram a crisotila. Lavou-se o material retido na peneira com 200ml de água destilada, com o objetivo de se eliminar o fermento não suportado. Testou-se a atividade do produto retido, ainda úmido, colocando-o numa solução de açúcar 14% p/v, num erlenmeyer tampa-

do, com uma rolha furada. Observou-se a evolução de CO_2 , que indica a atividade das células em processo fermentativo, borbulhando-se o gás expelido em um bequer com água.

Este experimento demonstrou que é possível imobilizar o fermento mantendo a atividade das células, com uma boa fixação ao suporte, no meio estudado.

Em seguida, foram feitos ensaios de atividade catalítica do biocatalisador suportado, após sua desidratação; estes ensaios são essenciais caso se pretenda usar rotineiramente o biocatalisador suportado, desde que, para estocá-lo, é necessário desidratá-lo.

Portanto, colocou-se 1,00 g de crisotila tratada de acordo com o item II.3.3 em um bequer de 400 ml; adicionou-se 0,40 g de fermento da marca Fleischmann, recentemente adquirido; adicionou-se 100 ml de água destilada a 25°C. Com auxílio de um agitador de hélices, agitou-se a suspensão por 20 minutos; filtrou-se sobre uma peneira Tyler 250, coletando todo o material retido, e transferindo quantitativamente a um dissecador, onde permaneceu até peso constante. A solução que passou pela peneira mostrou-se límpida, indicando que praticamente todas as células foram imobilizadas.

Quando a massa do material retido e completamente seco (peso constante) foi avaliada, observou-se que possuía 1,12 g. Levando-se em consideração as especificações do fabricante, que no peso inicial de fermento comercializado têm-se aproximadamente 70% de umidade, conclui-se que praticamente todas as células foram suportadas sobre a crisotila.

Após quatro dias dentro do dissecador, as células imobilizadas foram colocadas em solução de açúcar 14% p/v, mostrando ainda atividade e boa fixação ao suporte após permanecer uma semana em processo fermentativo constante.

Estes experimentos demonstram que o sistema estudado é potencialmente útil em processos fermentativos industriais. Assim, decidiu-se estudar, com mais rigor, a adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre a crisotila ativada.

A turbidez de suspensões de fermento, a baixas concentrações, mostrou boa linearidade com a concentração, como mostra a Figura III.21, sendo portanto utilizada para medir a concentração de fermento em sobrenadante de suspensões contendo crisotila. Obteve-se assim, isotermas de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre crisotila, de acordo ao procedimento descrito no item II.3.11. Os dados obtidos são apresentados na Tabela III.13 e na Figura III.22.

Tabela III.13: Dados referentes aos experimentos de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 e ultrassonificada a 250 kHz por 30 minutos em HAc/NaAc $3,3 \times 10^{-3}$ M.

$m_{\text{Cris}}(\text{g})$	$m_{\text{S.c.}}(\text{g})$	Cinic(g/l)	Turb(FTU)	$C_{\text{eq}}(\text{g/l})$	$n^0(\text{g/g})$	C_{eq}/n^0
0,5009	0,2000	4,00	2,50	0,08	0,39	0,20
0,5012	0,3000	6,00	4,30	0,12	0,59	0,20
0,4993	0,3487	6,97	7,30	0,17	0,68	0,25
0,4999	0,4000	8,00	14,50	0,25	0,78	0,32
0,5002	0,4588	9,18	53,00	1,00	0,82	1,20
0,5000	0,5000	10,00	87,00	1,60	0,84	1,90

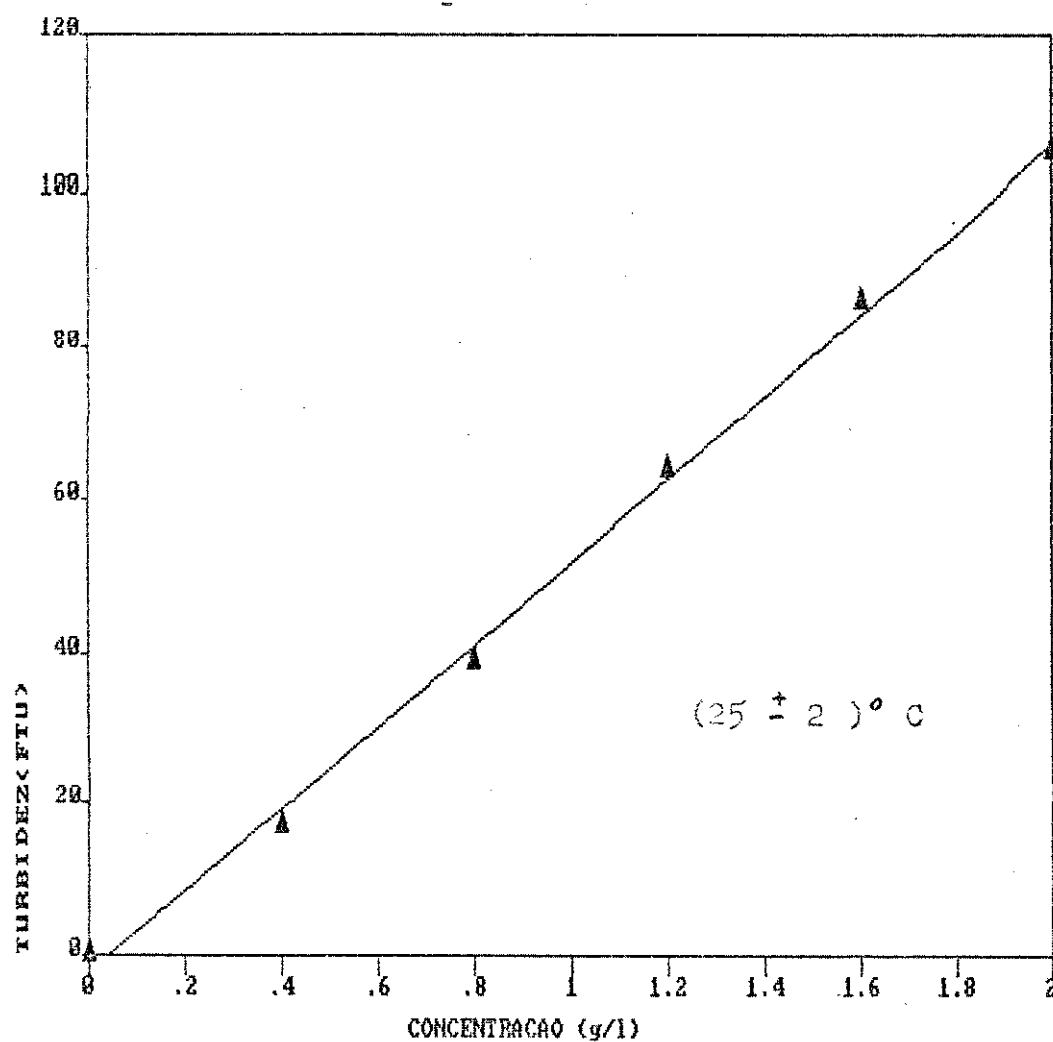


Figura III.21: Turbidez de suspensões aquosas de "Saccharomyces cerevisiae" em função da concentração.

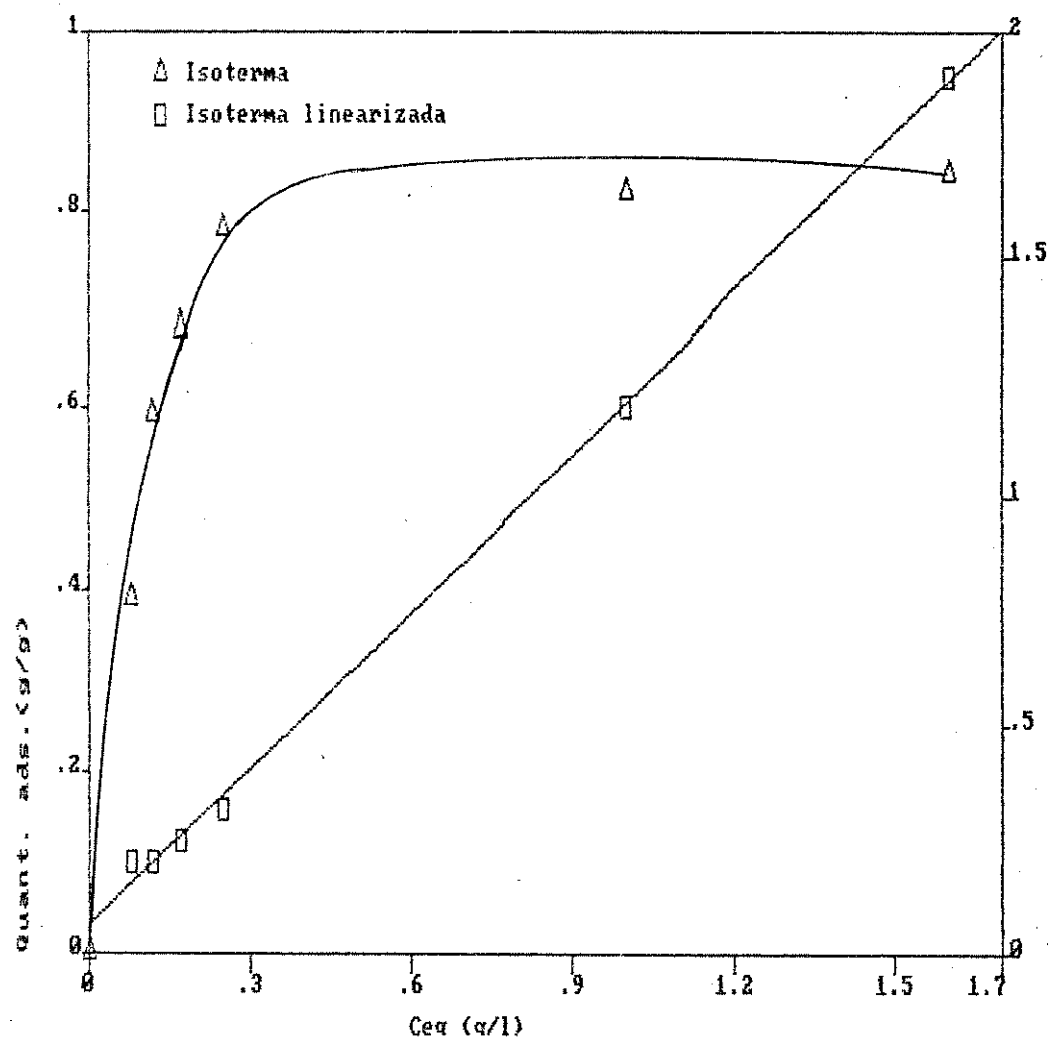


Figura III,22: Isoterma de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre crisotila lavada sobre peneira Tyler 250, e ultrassonificada a 250 kHz por 30 minutos em HAc/NaAc $3,3 \times 10^{-2}$ M. Condições experimentais: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 1,0% m/v de crisotila, (Δ) isoterma de Langmuir; (□) isoterma linearizada.

Estes experimentos mostram que a crisotila ativada é um excelente adsorvedor para o fermento.

IV- DISCUSSÃO

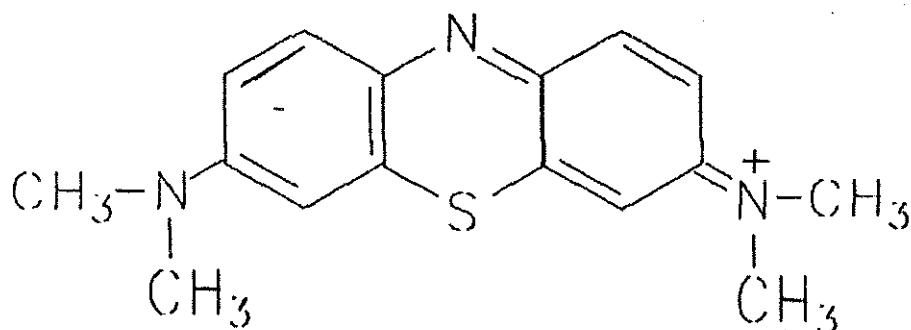
IV.1- CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E DO MODELO DE LANGMUIR AO ESTUDO DA FIBRILIZAÇÃO DE CRISOTILA

O método de adsorção de azul de metileno mostrou-se adequado ao estudo de fibrilização da crisotila. As isotermas obtidas apresentam boa reprodutibilidade, bem como as variações calculadas para a capacidade de adsorção.

As isotermas obtidas são do tipo L, na classificação de Giles (17), tanto para as amostras in natura, quanto para as lavadas sobre peneira Tyler 250 e ultrassonificadas em suspensão aquosa (cf Fig.III.4, III.6 e III.8). Entretanto, as isotermas obtidas com crisotila ultrassonificada em presença de HAc/NaAc mostraram, nitidamente, uma intersecção aparente com o eixo da ordenada (cf Fig.III.10), podendo ser classificadas como do tipo H, isto é, isotermas de alta afinidade. Estes são os tipos de isotermas que melhor se ajustam ao modelo de adsorção de Langmuir.

Desde que trabalhou-se na faixa de concentração de azul de metileno em que o corante é essencialmente monomérico em solução, o único parâmetro desconhecido para o cálculo da área superficial específica da crisotila a partir dos valores de V_m obtidos, é a área média da molécula adsorvida.

A estrutura da molécula de azul de metileno é:



Analisando a estrutura acima podemos notar que se trata de um composto catiônico; como a maioria dos corantes conhecidos, possui um sistema de ligações conjugadas do tipo pi, de onde esta estrutura pode ser representada por um híbrido de todas suas formas de ressonância; a carga positiva se encontra, então, deslocada.

Desta forma, a configuração mais provável para a molécula adsorvida é a posição deitada.

Se assumirmos esta configuração, a área superficial específica da crisotila pode ser calculada, segundo:

$$S = V_m \cdot L \cdot A_m$$

IV-1

onde, L é o número de Avogrado e A_m é a área projetada da molécula de azul de metileno, na forma achatada, que é de $112 \text{ \AA}^2$ (29).

Deve ser claramente explicitado que os valores de S obtidos a partir dos dados de adsorção são relativos, já que dependem do corante usado, no que diz respeito à acessibilidade, do modelo assumido, ao "volume de monocamada", e da configuração proposta para o adsorbato. Entretanto, este tipo de cálculo é frequente e elucidativo.

Por outro lado, a área superficial específica teórica pode ser estimada a partir de considerações geométricas.

Considerando cada fibrila isolada como sendo um cilindro de comprimento l e raio r , igual a 25 nm, e densidade d de 2,54 g/ml (6), temos:

$$d = m / \pi \cdot r^2 \cdot l$$

$$S^0 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l / m$$

$$= 2 / r \cdot d = 31,50 \text{ m}^2/\text{g}$$

IV-2

A Tabela IV.1 mostra os resultados obtidos no cálculo da área superficial específica de crisotila a partir dos dados de adsorção.

Tabela IV.1: Área superficial específica de crisotila calculada a partir das capacidades de adsorção de azul de metileno.

Tratamento aplicado	$V_m(\text{mol/g}) \times 10^6$	$S(\text{m}^2/\text{g})$	$S/S^0, \%$
in natura	$6,34 \pm 0,03$	4,27	13,6
lavada	$5,51 \pm 0,04$	3,71	11,8
lavada + ultra-som	$8,96 \pm 0,10$	6,04	19,2
lavada + ultra-som a pH controlado	$11,12 \pm 0,10$	7,50	23,8

A Tabela IV.1 mostra que a área superficial específica da crisotila in natura é maior que a da crisotila lavada. Isto é esperado, desde que este tratamento deve ter removido os materiais mais finos, ou seja, os de maior relação área/volume.

Entretanto, os valores de S crescem com os demais tratamentos, apesar de apresentarem-se inferiores ao valor calculado para S^0 . Em particular, a ultrassonificação em pH controlado aumenta a área disponível para a adsorção em 75%, ou seja, a quase o dobro, representando 24% da área teórica, o que indica que este método é bastante eficiente na fibrilização.

Acompanhar um tratamento de fibrilização usando-se adsorção, apesar de muito conveniente para estudo, é pouco prático

em trabalho de rotina. Os experimentos de velocidade de sedimentação de suspensões de crisotila em água, relatados no item III.3.5 mostram que este método, apesar de qualitativo, é bastante sensível ao estado de empacotamento das fibras, na faixa estudada. Desta forma, para acompanhamento rotineiro, constituiu-se em alternativa bastante apropriada e extremamente simples.

IV.2- FIBRILIZAÇÃO POR ULTRASSONIFICAÇÃO

Na ausência de outros fatores, é esperado que a aplicação de ultra-som a um sistema agregado por forças de van der Waals provoque a separação dos componentes agregados. Esta é a principal vantagem prática do ultra-som em um grande número de suas aplicações. Portanto, era esperado que ocorresse fibrilização dos feixes de crisotila após um tratamento deste tipo.

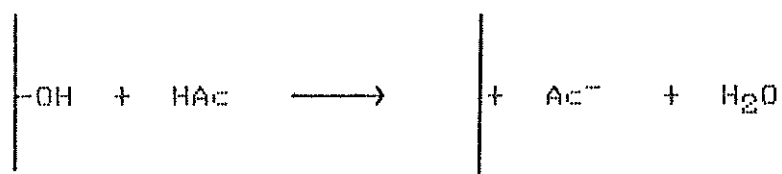
Os ensaios relatados no item III.4 mostram que o grau de abertura dos feixes aumenta com o tempo de exposição ao ultra-som. Entretanto, ultrassonificação por tempos maiores que 30 minutos é inviável sob o aspecto de trabalho de rotina; desta forma, o efeito para tempos maiores não foi estudado. A rigor, um trabalho mais completo exige um estudo detalhado do efeito.

Comparando-se o grau de fibrilização obtido com o tratamento por ultra-som em água versus o tratamento por ultra-som em solução de HAc/NaAc, observamos que, para o mesmo tempo de exposição, ocorre um aumento na capacidade de adsorção para qualquer

concentração do tampão (cf Tabela III.12).

Deve-se esclarecer que a escolha do tampão foi governada pela necessidade de manter-se a crisotila com potencial zeta positivo e elevado, sem, entretanto, destruir sua superfície ($5 > \text{pH} > 3$).

A Figura III.19 mostra que a presença de crisotila destrói o tampão, a baixas concentrações. Este efeito não pode ser atribuído apenas à reação entre os íons OH^- hidrolisados da superfície e os íons H^+ do tampão, já que, como mostra a Figura III.18, o pH de uma suspensão envelhecida de crisotila lavada é da ordem de 9,2, ou seja, $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Entretanto, o efeito pode ser atribuído ao deslocamento do equilíbrio superfície/ H_2O , isto é, à reação global:



com efeito: como mencionado no item I.6.5, tem-se 2 mmoles de OH por grama de crisotila, na superfície; ademais, em 100 ml de solução tampão contendo $[\text{HAc}] = 10^{-2} \text{ M}$, teremos 10^{-3} M do ácido; desta forma, o número de hidroxilas superficiais é maior que o número de moléculas de ácido para concentrações do tampão inferiores a 10^{-2} M . É justamente nesta faixa que cessa a variação de pH mostrada na Figura III.19. Este raciocínio é corroborado pelos resultados das isotermas de adsorção, que são do tipo "alta afinidade" na presença de tampão.

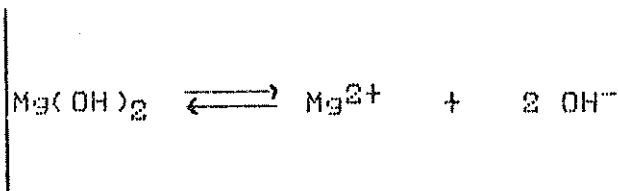
Assim, interpretamos o efeito causado pelo tampão como uma "ativação", isto é, como um aumento da carga superficial e do

potencial zeta das fibrilas. Este aumento deve promover a repulsão entre as fibrilas, aumentando a eficiência do tratamento. Cabe ainda destacar que, em se tratando de um ácido fraco, não se espera a lixiviação de Mg^{2+} da superfície (cf I.6.5); entretanto não determinamos a concentração de Mg^{2+} nos sobrenadantes após a ultrassonificação em tampão. Outrossim, os dados da Figura III.20 mostram que a crisotila usada contém impurezas superficiais, que podem contribuir também, para o efeito observado no pH.

IV.3- O SISTEMA CRISOTILA/H₂O

Considerável confusão existe na literatura a respeito das interações que ocorrem entre a água e a superfície de crisotila, pois que, como no caso de outros minerais, os resultados experimentais são bastante influenciados pela origem da amostra e pelo tratamento prévio. O item III.6 apresenta dados obtidos a partir de suspensões envelhecidas de crisotila SRL em água.

A Figura III.17 mostra que a concentração de Mg^{2+} no sobrenadante de suspensões envelhecidas de crisotila em água depende linearmente da quantidade de crisotila na suspensão. Este resultado mostra que o equilíbrio



não foi atingido, em nenhum caso.

Pundsack (24) obteve valores entre 3 e 23×10^{-12} para o K_{ps} da crisotila nas mesmas condições que as usadas neste trabalho, exceto que suas amostras foram pulverizadas previamente. Provavelmente foi por causa disto que o equilíbrio não foi atingido em nosso caso.

Já Chowdhury (37) relata que o tempo necessário para atingir o equilíbrio superfície/ H_2O é da ordem de 20 dias, e que depende do grau de fibrilização, granulometria e velocidade de agitação. Calculou o K_{ps} de crisotila levando em consideração a dissolução de SiO_2 , e obteve, a $90^\circ C$, $K_{ps} = [Mg^{2+}]^3 [OH]^{6x} [H_4SiO_4]^2 = 10^{-49}$. Aparentemente, para tempos da ordem de 60 h, a reação de dissolução de $Mg(OH)_2$ é predominante, no entanto a tempos superiores, em meio ligeiramente ácido, ocorrem outras reações.

Também a Figura III.18 mostra que o sistema não atingiu o equilíbrio, desde que, apesar de pequena, há variação no pH do sobrenadante com a quantidade de crisotila.

Por outro lado, as impurezas retiradas na lavagem aumentam o pH da suspensão; isto pode ser atribuído a vários fatores, inclusive à sua granulometria.

A Figura III.20 apresenta a condutividade do sobrenadante de suspensões envelhecidas como função da quantidade de crisotila. O tipo de curva obtido é similar às obtidas por Pundsack (22), que as usou para a obtenção de medidas do K_{ps} de crisotilas de várias origens. Considerou que estas curvas são resultantes de dois componentes: a primeira é devida à contribuição dos íons Mg^{2+} e OH^- , relativamente pouco solúveis, liberados à

partir da estrutura das fibrilas, e a segunda componente é devida à presença de ions mais solúveis que estes, contidos como impurezas, na superfície das fibrilas. Esta segunda componente atinge um valor limite na concentração de crisotila na suspensão correspondente à saturação da solução com relação a esses ions, após o que, a condutividade deve variar linearmente com a quantidade de crisotila, como mostra a Figura III.20, até o equilíbrio.

Conclui-se dos dados apresentados, que nos tempos de tratamentos utilizados, foi causada pequena alteração na estrutura da crisotila, ao ponto de permanecerem, sobre as fibras impurezas residuais solúveis.

IV.4- A CRISOTILA COMO SUPORTE

A partir das curvas mostradas na Figura III.22, a capacidade de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre crisotila tratada é de 0,89g de fermento por grama de crisotila. Este valor situa-se em níveis superiores aos dos melhores suportes utilizados para esta imobilização. Se considerarmos que o fermento comercial utilizado, possui 70% de unidade, a quantidade imobilizada é de 320 mg/g de crisotila, valor situado no limite superior dos melhores suportes conhecidos.

Os experimentos mostraram também uma boa fixação das células ao suporte, após imobilização e lavagem sobre peneira Tyler 250, a água de lavagem apresentou turbidez comparável à da

água destilada, indicando uma concentração muito baixa de células dessecadas.

Através da avaliação qualitativa da atividade do "*Saccharomyces cerevisiae*", pela evolução de CO_2 , em processo fermentativo, como descrito no item III.7, não foi observada queda na atividade das células após sua imobilização, e nem após secagem do imobilizado.

O método utilizado para quantificar a capacidade de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" sobre a crisotila não pode ser diretamente comparado ao da adsorção de azul de metileno, já que não faz sentido falar em "sítios" para a adsorção das partículas de fermento, de diâmetro aproximadamente de 10 μm , sobre as fibrilas, de diâmetro de aproximadamente 50 nm.

Os problemas mais críticos na obtenção experimental das isotermas de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" são o teor de umidade variável do fermento comercializado e a tendência da suspensão de fermento à sedimentação.

Com relação ao teor de umidade, procurou-se preparar todas as suspensões a partir de uma mesma massa de fermento, tornando este, um erro sistemático e constante nos vários dados obtidos. Já o fato do fermento sedimentar, cria uma séria limitação na separação do sobrenadante da suspensão de fermento e crisotila, pois tanto um como o outro sedimentam. Porém suspensões diluídas de fermento sedimentam mais vagarosamente do que suspensões de crisotila, e mesmo considerando o erro causado por estes fatores, não houve grande variação nas capacidades de adsorção obtidas, em vários ensaios realizados.

Os experimentos de imobilização serviram para mostrar a potencialidade da crisotila para uso como suporte, onde ália seu alto valor de área superficial específica, com sua alta densidade de sítios adsorventes ativos, sendo promissora a sua aplicação em outros sistemas de interesse industrial. Ao todo, o tratamento aplicado à crisotila in natura é simples e rápido: remoção de material fino e ultrassonificação na presença de tampão ácido. Pela sua atividade adsortiva, a crisotila assim tratada situa-se entre os melhores dos poucos suportes inorgânicos de interesse tecnológico; devido a este fato, patenteou-se o processo(51).

V-CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

- O método de adsorção de azul de metileno, utilizando isotermas linearizadas segundo o modelo de Langmuir, mostrou-se adequado ao estudo do grau de fibrilização de crisotilas, devido a sua boa reprodutibilidade, e sensibilidade às variações na capacidade de adsorção proporcionadas pelos vários tratamentos.

- Observou-se muita dependência da capacidade de adsorção de azul de metileno com a concentração de tampão durante a ultrassonificação, a baixas concentrações; a concentrações mais elevadas

($> 1,0 \times 10^{-2}$ M), houve um aumento em torno de 50% em relação a amostra não tamponada.

- Observou-se aumento na capacidade de adsorção de azul de metileno em função do tempo de exposição ao ultra-som de 250 kHz, onde após 30 minutos de ultrassonificação, este aumento foi de 63%, em relação à amostra não ultrassonificada.

- A crisotila lavada sobre peneira Tyler 250 e ultrassonificada a 250 kHz em meio HAc/NaAc $3,3 \times 10^{-3}$ M, mostrou um aumento de 75% na sua capacidade de adsorção de azul de metileno, quando comparada com a crisotila in natura, indicando que a ativação da superfície é muito eficiente, pois que a afinidade aumenta apesar do sinal de carga ser positivo para adsorbato e adsorvente.

- A crisotila ativada mostrou uma capacidade de adsorção de "*Saccharomyces cerevisiae*" de 0,9 g por grama de crisotila, valor este superior ao dos melhores suportes tradicionalmente utilizados para este tipo de imobilização.

Desta forma, o trabalho realizado nesta Tese forneceu um material cujas propriedades indicam ter um alto potencial na aplicação como suporte adsortivo. A partir da crisotila fibrilizada e ativada poderão ser estudados sistemas suportados orgânicos e inorgânicos.

VI- Referências

- 01- Eitel, W.; "Silicate Science", vol.1, Academic Press, New York (1964).
- 02- "Revista Brasileira de Saude Ocupacional", 55, vol.14 (1986).
- 03- Girodo, A.C. e Paixão, J.E.; "Publicação Especial do Departamento Nacional de Proteção Mineral,(1972).
- 04- Whittaker, E.J.W. e Zussman, J.; "Characterization of Serpentine Minerals", Amer. Miner., 43, 917 (1958).
- 05- Warren, B.E. e Bragg, W.L.; Z. Krist., 76, 201 (1930).
- 06- Yada, K.; "Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope", Acta Cryst., 23, 704 (1967).
- 07- Whittaker, E.J.W. e Zussman, J.; "Characterization of Serpentine Minerals by X-Ray Diffraction", Amer. Mag., 31, 107(1956)
- 08- Souza Santos, P.; "Tecnologia de Argilas", vol.1, Edgard Blucher, São Paulo (1975).

- 09- Speil, S. e Leineveber, J.P.; "Asbestos Minerals in Modern Technology", Environmental Research, 2, 116 (1969).
- 10- "Zeta Pothential in Coloid Chemistry", cap.3 a 5 , Academic Press, N.Y. (1984).
- 11- Fuerstenau, D.W.; The Journal of Physical Chemistry, 60, 981 (1956).
- 12- Martinez, E. e Zucker, L.; "Asbestos Ore Body Minerals Studied by Zeta Pothential Measurements", The Journal of Physical Chemistry, 64, 924 (1960).
- 13- Brandão, M.S.B.; "Um Novo Adsorvente de ions de Metais Pesados: o Compósito óxido de Manganês(IV)/Acetato de Celulose Fibroso", Tese de Mestrado - I.Q. Unicamp (1988).
- 14- Van Riedijk, W.H. et al. " Metal ion Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Adsorptions Models", J. of Colloid and Interface Science, 116 (2), 511 (1987).
- 15- Suda, Y. et al., "Adsorption of Alcohols on Titanium Dioxide (rutile) Surface", Langmuir, 3, 99 (1987).
- 16- Hansen, R.S. e Craig, R.P., "The Adsorption of Aliphatic Alcohols and Acids from Aqueous Solution by Non Porous Carbons", The Journal of Physical Chemistry, 58, 211 (1954).

- 17- Giles, C.H.; "Studies in Adsorption, part XI", Journal of Chemical Society, 3973 (1960).
- 18- Langmuir, I.; "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", Journal of the American Society 40, 1361 (1918).
- 19- Young, G.J. e Haeley F. H.; "The Physical Structure of Asbestos", The Journal of Physical Chemistry, 58, 881 (1954).
- 20- Young, G.J. e Haeley F.H.; "The Surface Properties of Chrysotile Asbestos", The Journal of Physical Chemistry, 58, 885 (1954).
- 21- Zettlemoyer, A.C. ; Young, G.J. e Chessic, J.J.; The Journal of Physical Chemistry, 57, 649 (1953).
- 22- Pundsack, F.L.; "The Properties of Asbestos. I- The Colloidal and Surface Chemistry of Chrysotile", The Journal of Physical Chemistry, 59, 892 (1955).
- 23- Pundsack, F.L.; "The Properties of Asbestos. II- The Physics Structure of Chrysotile", The Journal of Physical Chemistry, 60, 361 (1956).

- 24- Pundsack, F.L.; "The Pore Structure of Chrysotile Asbestos", The Journal of Physical Chemistry, 65, 30 (1961).
- 25- Naumann, A.W. e Dresher, W.H.; "Colloidal Suspensions of Chrysotile Asbestos: Specific Anions Effects", The Journal of Physical Chemistry, 70, 288 (1966).
- 26- Naumann, A.W. e Dresher, W.H.; "Colloidal Suspensions of Chrysotile Asbestos: Surface Charge Enhancement", Journal of Colloid and Interface Science, 27, 133 (1968).
- 27- Verwey, E.J.W. e Overbeek, J.Th.G., "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, N.Y. (1948).
- 28- De, K.D.; Chakravarti, S.K. e Mukherjee, S.K.; " Sorption and Dessorption of Crystal Violet on Kaolinite", Journal of Indian Chemical Society, 46 (02), 119 (1969).
- 29- De, K.D.; Kanungo, J.L. e Chakravarti, S.K.; "Adsorption and Dessorption of Crystal Violet and Malachite Green on & from Asbestos", Indian Journal of Chemistry, vol. 2 , 802 (1973).
- 30- De, K.D.; Kanungo, J.L. e Chakravarti, S.K.; "Adsorption of Methilene Blue, Crystal Vilet and Malachite Green on Bentonite, Vermiculite, Kaolinite, Asbestos and Feldspar", Indian Journal of Chemistry, 12, 1187 (1974).

- 31- Atkinson, R.J., "Chrysotile Asbestos: Colloidal Silica Surfaces in Acidified Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 43 (3), 624 (1973).
- 32- Okkerse, C.; "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", cap. 5, Ed. Linsen, B.G.; Academic Press, N.Y. (1965).
- 33- Hannila, H.H. e Hallman, E.D., "The Adsorption of Gold Sols on Asbestos Surface Charge Sites", *Powder Technology*, 23, 149 (1979).
- 34- Huber, O. e Weigl, J.; "Influence of Electrokinetic Charge of Inorganic Fillers on Different Processes of Paper Making. I- Zeta Potential of Paper Fillers in Aqueous Suspensions", *Wochenbl. Papierfabr.*, 10, 359 (1973).
- 35- Ney, F.; "Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen", Springer Verlag, Vienna (1973).
- 36- Schiller, J.E. ; Payne, S.L. e Khalafalla, S.E.; "Surface Charge Heterogeneity in Amphibole Cleavage Fragments and Asbestos Fibers", *Science*, 209, 1530 (1980).
- 37- Chowdhury, S. e Khitchener, J.A.; "The Zeta Potentials of Natural and Synthetic Chrysotiles", *International Journal of Mineral Processing*, 2, 277 (1975).

- 38- Chowdhury, S.; "Surface Chemical Studies of Asbestos Minerals, PhD Thesis, University of London (1973).
- 39- Bonneau, H.S. e Pezerat, H.; "Studies on Surfaces Properties of Asbestos. I- Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles", Environmental Research, 41, 251 (1986).
- 40- Knozinger, H.; "Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces", Adv. Catal., 25, 185 (1976).
- 41- Axelson, J.W. et al, "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", 415, (1976).
- 42- Khorami, J.E. e Choquette, D.; "Interpretation of EGA and DTG Analysis of Chrysotile Asbestos", Thermochimica Acta, 76, 87 (1984).
- 43- Purchas, D.B.; "Industrial Filtration of Liquids, 2^a Ed., Leonard Hills Books, London, cap,3 (1971).
- 44- Fiore, J.V. et al, "Pyrogen Control by Depth Filtration, Food Technology, 45, 325 (1978).
- 45- Sample, T.E.J. e Horn, J.M. (Dresser Industries, Inc.) Pat. Specif. (Aust) AU 518, 405 (cl. C03C25/02), 01 oct 1981, Appl. 79/43, 143, 04 jan 1979.

- 46- Absolom, V.J., et al.(ICI Australia Ltda) U.S. 4,226,672 (cl. 162-3;CO3B37/00) 07 oct 1980, Australian Appl. 77/669, 01 jul 1977.
- 47- Taylor, P.H.(TBA Industrial Products Ltda) U.S. 4,208,244 (cl.162-3; CO3B37/00), 17 jun 1980, Brit. Appl. 75/9,751, 08 mar 1975.
- 48- Pedroso, P.R.; Mascioli, L.C.; Parizotto, O.; Costa, P.A. e Joekes, I.; "Modificação de Propriedades de Superfície de Crisotilas Brasileiras Para Uso na Fabricação de Filtros", Ciência e Cultura, 38 (7), 653 (1986).
- 49- Chibata, I.; "Immobilized Enzymes- Research and Development", John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 50- Orkonski, C.T. e Bergman, K; " A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes with Montmorillonite", J. Phys. Chem. Ithaca, 67, 2169 (1963).
- 51- Joekes, I. et al.; Pedido de Privilégio de Patenteamento do Invento: "Processo de Preparação de Crisotila de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida", nº Reg. INPI-8.903.849 e nº Reg. SEDAI-17.329.
- 52- Pauling, L.; "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; an Introduction to Modern

Structural Chemistry. 3^o Ed. Ithaca, N.Y., Cornell Univ.
1930.