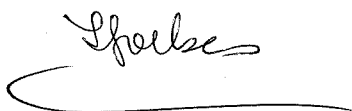


Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

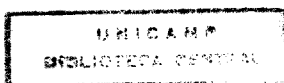
Este exemplar corresponde à redação final da tese  
defendida por Roberto Alcântara Martins Zucchetti  
e aprovada pela comissão julgadora  
em 16 de novembro de 1994.



**"Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores.  
Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de  
Microondas."**

Roberto Alcântara Martins Zucchetti  
Tese de Doutorado  
-1994-

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes



aos meus pais,  
Genésio e Leonilda.

e



a

Rosemar, ...depois de  
tudo, ainda ser feliz...

"O que é necessário não  
é a vontade de acreditar,  
mas o desejo de descobrir,  
que é justamente o oposto"

***Bertrand Russel***

"A educação não é substituto para a inteligência. Essa  
ilusória qualidade define-se apenas parcialmente pela  
capacidade de resolver enigmas. A definição  
verdadeiramente se realiza na criação de novos problemas -  
reflexos do que transmitem os sentidos"

***Frank Herbert***

"Aprendemos a voar  
como os pássaros e a nadar  
como os peixes, mas não  
aprendemos a arte de  
conviver como irmãos"

***Martin Luther King***

## AGRADECIMENTOS

- à Inés pelo Entusiasmo Sempre Presente no decorrer deste trabalho, sobretudo pelo "Heavy Metal, Porres e os momentos Punks" de nossos dias.
- à Maria Helena, Osvaldo, Anna Lúcia, Flávio, Carol, Nádia, Paulinho, Marcelo, Valéria, Zoéga, Limeira e ao Grupo, aquele abraço 🎵 ..., aquele beijo 🎵 ..., pelas críticas, amizade e carinho.
- à Ercília pela dedicação e carinho, um beijão.
- aos funcionários, professores e ao próprio Instituto pela vivência psicodélica destes anos todos.
- ao CNPq pelo auxílio concedido...
- aos meus pais pelo incentivo e respeito à minha liberdade de escolha.
- aos meus irmãos Claudia Maria, Rogério e Paula, pelo carinho e paciência.
- à Lucas, Júlia, Fred, Mariana, Michel e Gustavo por me lembrar, sem tempo, que sempre é hora de aprender.
- ao Trabalhador Anônimo em especial que contribuiu, contribui e contribuirá com o que não pode.
- e à Rosemar por me ouvires, por ser-estar contigo, pelo teu abraço forte..., te quero assim



---

## ÍNDICE

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>RESUMO</b>                                                                         | IV |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                       | V  |
| <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                     | 1  |
| <b>Crisotila</b>                                                                      | 1  |
| 1- <u>Estrutura Cristalina</u>                                                        | 3  |
| 2- <u>Propriedades Mecânicas, Físicas e Químicas</u>                                  | 5  |
| 3- <u>Propriedades Superficiais</u>                                                   | 6  |
| <b>Catálise</b>                                                                       | 7  |
| 1- <u>Crisotila como Suporte de Catalisadores</u>                                     | 8  |
| 2- <u>Dióxido de Manganês</u>                                                         | 12 |
| <b>Forno de Microondas Doméstico</b>                                                  | 14 |
| 1- <u>Teoria</u>                                                                      | 16 |
| 2- <u>Reações em Forno de Microondas Domésticos</u>                                   | 19 |
| <b>OBJETIVOS</b>                                                                      | 22 |
| <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>                                                             | 23 |
| <b>Materiais</b>                                                                      | 23 |
| <b>Métodos</b>                                                                        | 24 |
| 1- <u>Ativação da Superfície de Crisotila</u>                                         | 24 |
| 2- <u>Imobilização e Atividade de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> sobre Crisotila</u> | 25 |
| 3- <u>Imobilização e Atividade de Urease sobre Crisotila</u>                          | 26 |
| 4- <u>Adesão de Ouro Coloidal sobre Crisotila</u>                                     | 26 |
| 5- <u>Adesão de <math>Sb_2O_3</math> sobre Crisotila</u>                              | 26 |
| 5.1- <u>Estabilidade Mecânica do <math>Sb_2O_3</math> Aderido sobre Crisotila</u>     | 27 |
| 6- <u>Adesão de <math>MnO_2</math> sobre Crisotila</u>                                | 27 |
| 6.1- <u>Estabilidade Mecânica do <math>MnO_2</math> Aderido sobre Crisotila</u>       | 27 |
| 6.2- <u>Desagregação de <math>MnO_2</math> aderido sobre Crisotila</u>                | 28 |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.3- Cinética de Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila                                          | 29 |
| 6.4- Isotermas de Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila                                         | 29 |
| 6.5- Adesão Simultânea de $\text{MnO}_2$ e $\text{CuO}$ sobre Crisotila                            | 30 |
| 7- <u>Atividade Catalítica dos Óxidos aderidos sobre Crisotila</u>                                 | 30 |
| 7.1- Decomposição de Água Oxigenada                                                                | 30 |
| 7.2- Oxidação de Álcoois em Forno de Microondas                                                    | 32 |
| 7.2.a- Calibração do Forno de Microondas Doméstico                                                 | 32 |
| 7.2.b- Oxidação de Álcool Piperonílico                                                             | 34 |
| 7.2.c- Oxidação de Benzidrol                                                                       | 34 |
| <b>RESULTADOS</b>                                                                                  | 37 |
| <b>Ensaio Exploratório</b>                                                                         | 37 |
| 1- <u>Biocatalisadores</u>                                                                         | 37 |
| 1.1- <i>Saccharomyces cerevisiae</i>                                                               | 37 |
| 1.2- Urease                                                                                        | 38 |
| 2- <u>Compostos Inorgânicos</u>                                                                    | 40 |
| 2.1- Ouro Coloidal                                                                                 | 40 |
| 2.2- Óxidos Metálicos                                                                              | 40 |
| <b>Ensaio Sistemático <math>\text{MnO}_2</math> Aderido sobre Crisotila</b>                        | 43 |
| 1- <u>Interação de <math>\text{MnO}_2</math> e Crisotila</u>                                       | 44 |
| 1.1- Efeito da Massa de $\text{MnO}_2$ e da Massa de Crisotila                                     | 44 |
| 1.2- Efeito da Temperatura                                                                         | 46 |
| 2- <u>Adesão Simultânea de <math>\text{MnO}_2</math> e <math>\text{CuO}</math> sobre Crisotila</u> | 50 |
| 3- <u>Atividade Catalítica dos Óxidos aderidos sobre Crisotila</u>                                 | 51 |
| 3.1- Decomposição de Água Oxigenada                                                                | 51 |
| 3.2- Reações de Oxidação de Álcoois em Forno de Microondas Doméstico sem Solvente                  | 54 |
| 3.2.a- Oxidação de Álcool Piperonílico                                                             | 55 |
| 3.2.b- Oxidação de Benzidrol                                                                       | 58 |
| Ensaio Qualitativo                                                                                 | 61 |
| Ensaio Quantitativo                                                                                | 63 |

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| <b>DISCUSSÃO</b>                                       | 67  |
| Imobilização de <u><i>Saccharomyces cerevisiae</i></u> | 67  |
| Adesão de MnO <sub>2</sub> sobre Crisotila             | 70  |
| Análise Quantitativa por FTIR                          | 72  |
| Oxidações em Forno de Microondas sem Solvente          | 78  |
| Catálise de Oxidação                                   | 80  |
| <b>CONCLUSÕES</b>                                      | 86  |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b>                                    | 87  |
| <b>APÊNDICE</b>                                        | 103 |

**Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores.  
Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas**

Tese de Doutorado de Roberto Alcântara Martins Zucchetti.

Orientadora: Profa. Dra. Inês Joekes

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154 - 13081-970

Campinas - São Paulo - Brasil.

Resumo

Crisotila é um mineral serpentínico de baixo custo, largamente utilizado na indústria de construção civil. Suas fibrilas apresentam superfície com alta densidade de sítios básicos, potencial zeta positivo entre pH 3 e 11, e área superficial da ordem de  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Estas propriedades tornam o material um potencial suporte de catalisadores, com algumas vantagens específicas: estabilidade térmica, mecânica e química, pronunciada inércia frente a substâncias orgânicas, baixa toxidez quando em fases condensadas.

Este trabalho visou a avaliação das propriedades de crisotila brasileira como suporte de catalisadores. Para tanto, foi estudada a adsorção/adesão de *Saccharomyces cerevisiae*, urease, ouro coloidal,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ , e  $\text{MnO}_2$ . O material mostrou-se inespecífico como adsorbato. Em todos os casos, a adsorção/adesão foi forte, rápida e bastante intensa.

No caso de *Saccharomyces cerevisiae*, observou-se atividade até pelo menos 45 dias após o preparo, sendo o catalisador suportado *Saccharomyces cerevisiae*/crisotila estocado a seco e temperatura ambiente.

O catalisador obtido aderindo-se partículas de diâmetro controlado de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila foi usado em reações de oxidação de álcool piperonílico e benzidrol, usando forno de microondas doméstico. A oxidação de álcool piperonílico ao correspondente aldeído é observada em todos os casos após exposição dos sólidos, mecanicamente misturados, por 5 minutos no forno; a oxidação não ocorreu usando-se  $\text{MnO}_2$  puro ou crisotila pura.

A oxidação de benzidrol a benzofenona foi quantitativamente analisada usando-se a primeira derivada das bandas características do reagente e do produto, nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier. Rendimentos de 100% foram obtidos após 3 minutos de exposição à radiação do forno de microondas para 0,05 g de benzidrol misturado manualmente com o catalisador  $\text{MnO}_2$ /crisotila, 0,03 g/ 0,12 g. Não se obteve produto usando apenas crisotila; com  $\text{MnO}_2$  puro, o rendimento máximo foi de 17%.

**Brazilian Chrysotile as a Support for Catalysts.  
Application in the Oxidation of Alcohols using Microwave Radiation.**

Doctorate Thesis of Roberto Alcantara Martins Zucchetti.

Supervisor: Prof. Dra. Ines Joeques.

Chemistry Institute - State University of Campinas, UNICAMP

C. Postal 6154 - 13081.970 - Campinas, SP, Brazil.

Abstract

Chrysotile is a low cost fibrous serpentine, largely employed in building construction materials, among others. Individual fibers show high density of basic surface sites, positive zeta-potential at pH's between 3 and 11 and a surface area in the order of  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . This properties point to its potential application as a catalysts support, with other following advantages: thermal and mechanical stability, chemical resistance, pronounced inertia in organic media and low toxicity when wetted.

This work explored the application of Brazilian chrysotile as a support for catalysts. The adhesion/adsorption of *Saccharomyces cerevisiae*, urease, colloidal gold, and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  particles was studied. The fibers are non-specific as adsorbants. In all cases, the adsorption/adhesion was strong, fast and high.

*Saccharomyces cerevisiae* shows biochemical activity until at least 45 days after adhesion, when kept dried at room temperature.

$\text{MnO}_2$  particles having controlled size were supported on chrysotile and used in the oxidation of piperonil alcohol and benzidrol, by means of a microwave oven. The oxidation of piperonil alcohol to the corresponding aldehyde is observed in all the experiments, after 5 minutes in the oven; no reaction is observed with only chrysotile.

The oxidation of benzidrol to benzophenone was quantitatively followed by means of the first derivative of characteristic reagent and products bands in their FTIR spectra. Total conversions were obtained after 3 minutes in microwave oven for 0.05 g of benzidrol handy mixed with  $\text{MnO}_2$ /chrysotile 0.03 g/0.12 g catalyst. No product was observed using only chrysotile. With  $\text{MnO}_2$ , maximum conversion of 17% was observed.

## INTRODUÇÃO

A palavra amianto, e com menos frequência asbestos, é um termo comercial aplicável a silicatos fibrosos encontrados na natureza. Ambos os vocábulos são derivados de palavras gregas que significam "incorruptível" e "incombustível", respectivamente, demonstrando dois notáveis predicados físicos destas fibras minerais [1].

Existem diversas variedades de amianto, distinguindo-se umas das outras, quer pelas propriedades físicas apresentadas, quer por suas composições químicas e mineralógicas. As diversas espécies de amianto são: crisotila, picrolita, antofilita, amosita, actinolita, tremolita e crocidolita.

### Crisotila

Crisotila é a variedade de amianto mais importante sob o ponto de vista comercial, correspondendo a 96% do total da produção mundial. No Brasil há apenas uma mina de crisotila em atividade, localizada em Goiás. A lavra é feita a céu aberto e é toda mecanizada. O país passou de quinto produtor mundial de crisotila beneficiada em 1981, para terceiro produtor em 1991 [2-5].

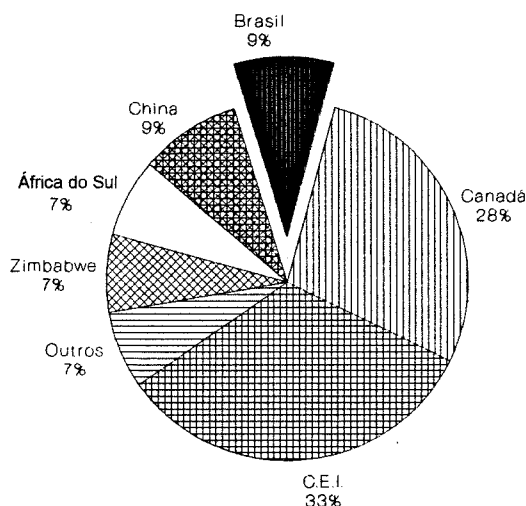


Figura 1. Produção mundial de crisotila beneficiada em 1991.

Crisotila é utilizada em diversas aplicações comerciais como nas indústrias de fibrocimento, de polímeros, e têxtil, na confecção de ladrilhos, tubos e caixas d'água, de painéis ignífugos, máscaras, lonas e pastilhas de freios, de guarnições e gaxetas, de filtros para bebidas e para vacinas contra a febre aftosa [2].

A balança comercial brasileira de crisotila é favorável, exportando em 1991 bens primários, semi acabados e manufaturados, em um total de 92.600 toneladas (US\$ 46.704.000), e importando 11.600 toneladas (US\$ 18.196.000) [2].

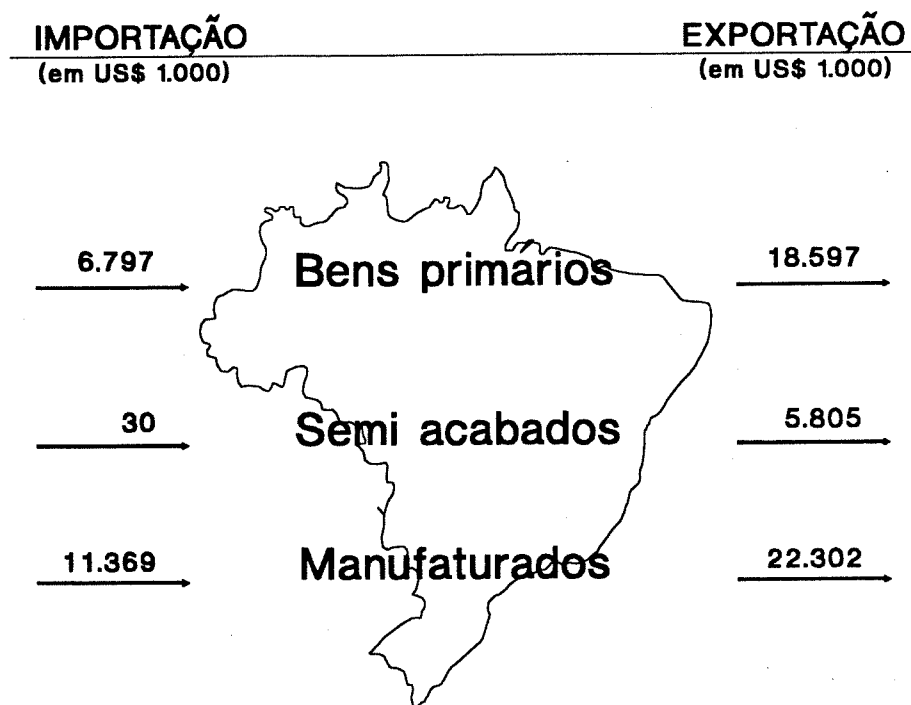
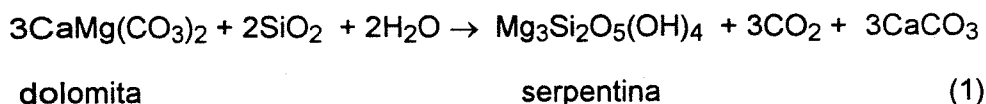


Figura 2. Balanço comercial de crisotila brasileira beneficiada, em dólares, de bens primários, semi acabados e manufaturados em 1991.

## 1- Estrutura Cristalina

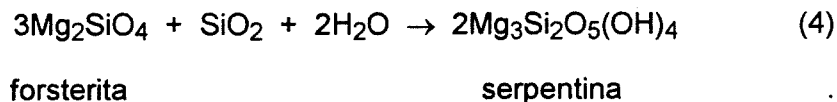
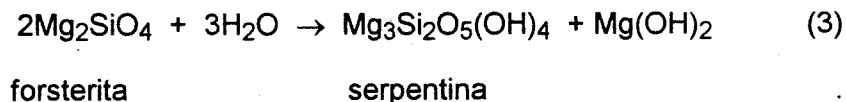
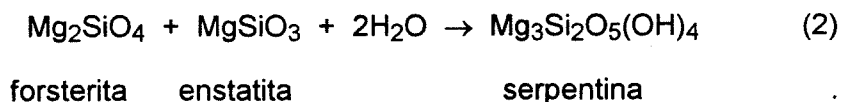
Crisotila é um argilo-mineral de estrutura lamelar, serpentizada em fibras cilíndricas, cuja cela unitária é  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [6-7]. A formação e ocorrência dos minerais asbestiformes são objeto, ainda hoje, de consideráveis pesquisas geológicas e petrológicas; existem dois tipos mais comuns de ocorrência: as originadas a partir de calcários dolomíticos e as de rochas ultrabásicas [7]. Crisotilla, lizardita e antigorita são polimorfos do amianto serpentínico [1].

A reação química mais aceita para explicar a formação de um serpentinito a partir de calcário dolomítico é:



Neste tipo de ocorrência, geralmente se encontra associados aos serpentinitos espécies como a calcita  $[CaCO_3]$ , magnesita  $[MgCO_3]$  e dolomita  $[CaMg(CO_3)_2]$ .

Por outro lado a serpentinização a partir de rochas ultrabásicas é um assunto bastante controverso, existindo uma enorme bibliografia e grande diversidade de idéias a respeito. Algumas reações químicas normalmente aceitas para explicar o fenômeno são [7]:



A crisotila formada a partir da rochas ultrabásicas de origem vulcânica, muito provavelmente, resulta de duas transformações metamórficas que ocorreram separadamente, envolvendo em uma primeira etapa a formação da serpentina por alterações hidrotermais da rocha de origem, seguido de recristalização da solução aquosa e reprecipitação nas fissuras existentes na rocha matriz [7].

Na verdade, crisotila é um complexo inorgânico de caráter polar, formado por duas camadas, sendo uma camada formada por  $[\text{Si}_2\text{O}_4]$  tetraédrico, conhecida como tridimita, e a outra camada formada por  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  octaédrico, chamado brucita [7].

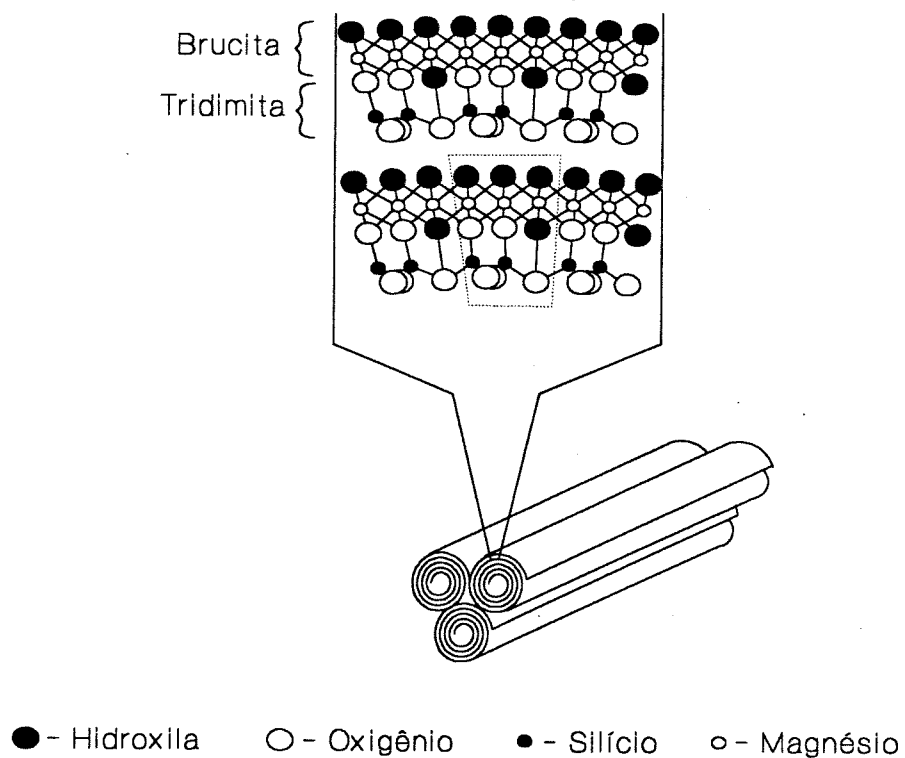


Figura 3. Diagrama esquemático da estrutura de crisotila. O detalhe mostra a bicamada e a cela unitária  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Todos os tetraedros da tridimita estão voltados para o mesmo lado, e ligados a eles se encontra a camada de brucita, onde de um lado apenas duas de cada três hidroxilas estão substituídas pelos oxigênios apicais do  $[\text{Si}_2\text{O}_4]$ . Devido às diferentes dimensões cristalográficas de cada camada,  $a=5,4 \text{ \AA}$  e  $b=9,3 \text{ \AA}$ ;  $a=5,0 \text{ \AA}$  e  $b=8,7 \text{ \AA}$ , para brucita e tridimita respectivamente, ocorre um desemparelhamento entre elas, o que leva ao encurvamento do complexo, com a tridimita voltada para o lado interno da curvatura. Esta tensão provoca um enrolamento das camadas, num fenômeno conhecido por serpentinização, dando origem a uma fibrila de geometria tubular. Portanto, as superfícies interna e externa da crisotila são compostas de camadas de  $[\text{Si}_2\text{O}_4]$  e  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , respectivamente [7-8].

Justapondo de 8 a 12 camadas do complexo obtém-se uma fibrila, com diâmetro externo de 15 a 50 nm, interno de aproximadamente 7 nm, e comprimento variável segundo a origem e beneficiamento na própria mina.

## 2- Propriedades Mecânicas, Físicas e Químicas

Na natureza, a crisotila encontra-se empacotada na forma de feixes de fibras dispostas paralelamente. Apresenta brilho sedoso, coloração cinza-esverdeada. A sua dureza (Mohs) varia entre 2,5 e 4,0, seu índice de refração entre 1,50 e 1,55, e a sua densidade entre 2,4 e 2,6  $\text{g.cm}^{-3}$ . O seu módulo elástico é de  $23,2 \times 10^6$ , e a sua tensão de elongação é de 3700 MPa, que é maior do que da fibra de vidro e da corda de aço do piano [9], sendo por isso usada como material reforçante em polímeros e na construção civil.

Após a lavra, a crisotila é desfibrilizada, perdendo o seu brilho sedoso, e apresentando coloração branca-creme-cinza. As fibras

de crisotila tem flexibilidade elevada, o que faz com que possuam pouco poder de abrasão e relativamente boa resistência a impacto. Tem ótima fiabilidade, sendo usada na indústria têxtil.

Em soluções de ácidos fortes,  $\text{pH} < 3$ , crisotila decompõe-se com remoção de toda a brucita, sobrando um material com morfologia fibrosa, constituído de sílica [10]. Em soluções alcalinas, crisotila é estável.

A resistência ao intemperismo da crisotila é bem conhecida, e esta é uma das principais razões pela qual ela é largamente utilizada, uma vez que não é afetada pelo Sol, ozônio, não sofre oxidação e resiste à água da chuva [7].

Termicamente, crisotila é estável até  $600^{\circ}\text{C}$ , temperatura em que ocorre desidroxilação reversível da brucita. Acima de  $750^{\circ}\text{C}$  ocorre decomposição do complexo crisotila, e entre  $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  há transformação térmica a fosterita e enstatita [11-12]. O calor específico da crisotila é de  $1,113 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [1], não sendo indicado em que faixa de temperatura foi calculado.

As impurezas majoritárias encontradas são  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,50 e 2,50% respectivamente para a crisotila brasileira.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , na ordem de traços, completam a lista de impurezas [7].

### 3- Propriedades Superficiais

As características superficiais são muito importantes em relação à interação com outras substâncias e ao seu uso comercial.

Uma suspensão de crisotila em água, a  $30^{\circ}\text{C}$ , apresenta um pH igual a 10,3, e uma concentração de íons  $\text{Mg}^{++}$  da ordem de  $10^{-5}$ , do que pode-se presumir um produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) da ordem de  $10^{-11}$ , e ponto isoelétrico de aproximadamente 12. Estes valores são muito próximos aos encontrados para o  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , 10,37,  $1,9 \times 10^{-11}$  e 12,4, respectivamente [13]. Da correlação, assim projetada, mostra-se

que a superfície de crisotila tem características muito parecidas com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

O potencial zeta da crisotila é positivo entre pH 3 e 11,8, e negativo acima de pH 11,8. Abaixo de pH 3 a camada de brucita é lixiviada sobrando uma estrutura de sílica de hábito fibroso [13-14].

A adsorção de gases [15-21], corantes [22-24] e moléculas biológicas [25-26] sobre crisotila, tem sido estudada a fim de se obter um maior conhecimento da superfície destas fibras.

### Catálise

Segundo a definição adotada pela IUPAC [27], "Catálise é o fenômeno no qual a introdução de uma quantidade relativamente pequena de um material estranho, chamado catalisador, modifica a velocidade de uma reação química sem ser consumido".

A catálise é usualmente dividida em três categorias: homogênea, heterogênea e enzimática. As vantagens da catálise heterogênea frente à catálise homogênea são: 1- fácil separação do catalisador do meio reacional; 2- os catalisadores são estáveis termicamente; 3- são pouco voláteis; e 4- é possível regenerá-los e reaproveitá-los no processo catalítico.

Como desvantagens, os catalisadores heterogêneos apresentam: 1- menor seletividade nas reações; 2- formação de poluentes; e 3- alto gasto de energia.

A partir de 1990, por motivos ecológicos, os sistemas homogêneos são preferidos, uma vez que estes produzem menores quantidades de monóxido de carbono, utilizam menos energia e são sistemas com maior seletividade. No entanto, os sistemas heterogêneos, apesar das características opostas, são ainda os mais amplamente difundidos na indústria, dos quais os sistemas gás-sólido são os mais empregados.

As principais características dos catalisadores sólidos são: porosidade, textura, tamanho das partículas, densidade numérica e tipo de sítio ativo. O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, uma vez que participará do mecanismo da reação, permitindo ou não que uma reação desejada ocorra.

As reações sobre uma superfície catalítica usualmente consistem de várias etapas [28-29]:

- a - Difusão dos reagentes para a superfície catalítica.
- b - Adsorção dos reagentes na superfície catalítica.
- c - Reação química na superfície catalítica.
- d - Dessorção dos produtos da superfície catalítica.
- e - Difusão dos produtos para fora da superfície catalítica.

Um bom catalisador, sob determinadas condições de temperatura, pressão, tipo de solvente, etc, deve ser um bom adsorvedor dos reagentes, ativo/seletivo para uma reação específica e mau adsorvedor dos produtos

### 1- Crisotila como Suporte de Catalisadores

As propriedades peculiares da crisotila lhe conferem características interessantes a serem exploradas em catálise, como catalisador propriamente dito e como suporte de catalisadores ou reagentes (biológicos e inorgânicos).

Qualquer superfície de um óxido, dependendo do seu estado de hidroxilação, apresentará átomos ou grupo de átomos com baixa coordenação ( $O_2^-$   $OH^-$ ). Estes grupos são chamados de sítios superficiais. Alguns destes sítios podem estar aptos a interagir especificamente com uma molécula, adsorvendo-a e, então, os chamamos de sítios adsortivos. Entre os sítios adsortivos alguns podem

possuir a habilidade de ativar a molécula adsorvida e formar um intermediário. Tais sítios são denotados como sítios ativos [30].

Nos estudos de catálise heterogênea, os sítios ativos são caracterizados segundo as definições de ácido-base de Lewis e Brønsted. Seguindo ambos conceitos, um sólido com características ácidas mostra uma tendência a aceitar um par de elétrons (Lewis) ou doar um próton (Brønsted), e um sólido básico doa um par de elétron (Lewis) ou é um acceptor de prótons (Brønsted). Estes sítios são determinados, principalmente, através adsorção de moléculas prova com caráter ácido ou base segundo os mesmos conceitos de acidez e basicidade [31].

A superfície da crisotila é considerada como um "tapete" de grupos OH; cada OH é, em princípio, um sítio superficial. Através de parâmetros cristalográficos determinou-se o número de sítios superficiais em  $1,2 \times 10^{19}$  OH.m<sup>-2</sup>. Bonneau e colaboradores [15,32] nos seus estudos com crisotila rodesiana, verificaram que esta não possui sítios ácidos (acceptores de elétrons). Na determinação dos sítios básicos, usaram ácido benzílico (forte acceptor de elétrons) e CO<sub>2</sub> (fraco acceptor de elétrons). Pela adsorção de ácido benzílico calcularam que  $3,8 \times 10^{18}$  OH.m<sup>-2</sup> comportam-se como sítios adsortivos básicos (de Lewis). Pela adsorção de CO<sub>2</sub> calcularam que  $3,8 \times 10^{17}$  OH.m<sup>-2</sup> comportam-se como sítios ativos básicos. Ou seja, do total de sítios superficiais 0% é ácido, 31,7% são adsortivos básicos e 3,2% são ativos básicos. Esta densidade de sítios ativos na superfície de crisotila se encontra próxima à de vários catalisadores clássicos como alúmina, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>-alúmina [30].

Apesar da uniformidade cristalina destas fibras, as impurezas variam de acordo com a sua procedência, podendo influenciar nas características ácido-base da crisotila, portanto, é necessário que em um trabalho próximo sejam determinados e

quantificados os sítios da crisotila brasileira a fim de complementar as características deste mineral.

Margolis [33] cita o uso de asbestos como catalisador ou como suporte de catalisadores metálicos ou óxidos metálicos, entre 1895 e 1950, na hidrogenação de hidrocarbonetos; no entanto, não explicita que tipo de amianto foi utilizado.

Cozak e colaboradores [34], em 1983, realizaram reações entre cloreto de titânio (III) e crisotila em meio aquoso e em tetrahidrofurano (THF), limitando-se ao estudo da interação entre os materiais. Nos dois casos obtiveram um produto de cor azul. No entanto, devido à acidez do  $\text{TiCl}_3$  em água, houve um lixiviamento do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  da crisotila, como era de se esperar. Na reação em meio orgânico a composição química da crisotila manteve-se, e após tratamento térmico ( $125^\circ\text{C}$ ) sob vácuo houve uma mudança da coloração de azul para branco, que segundo o autor indica uma oxidação de Ti(III) para Ti(IV). Os resultados obtidos através de análise por espectroscopia no infravermelho, mostram que há formação de uma ligação química efetiva entre o titânio e crisotila ( $-\text{Mg}-\text{O}-\text{Ti}$ ).

Carvalho [35], em 1992, suportou  $\text{TiCl}_4$  sobre crisotila brasileira previamente calcinada a  $400$ ,  $500$  e  $700^\circ\text{C}$  por uma hora, em n-heptano com o objetivo de utilizá-lo em polimerização Ziegler-Natta de etileno. Observou que houve aumento da quantidade de titânio suportado com a temperatura de calcinação. A atividade do  $\text{TiCl}_4$ /crisotila na polimerização também aumentou com a calcinação, de  $10,5$  para  $14,3 \text{ kg PE.molTi}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  obtendo um polietileno, PE, com alta massa molecular média viscosimétrica,  $\bar{M}_v$ , de  $1943 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

Wang e colaboradores [36], em 1992, também ancoraram  $\text{TiCl}_4$  sobre crisotila previamente tratada termicamente a  $60^\circ\text{C}$ , em hexano, utilizando-o como catalisador Ziegler-Natta na polimerização de etileno, obtendo um compósito  $\text{TiCl}_4$ /crisotila/PE. As propriedades

mecânicas deste compósito (módulo de elongação = 2,6 GPa e tensão de ruptura = 47,1 MPa) mostraram serem melhores quando comparadas às do PE obtido por método de mistura convencional de introdução de crisotila como reforçante (módulo de elongação = 1,6 GPa e tensão de ruptura = 28,8 MPa).

Crisotila e titanoceno ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ) suportado sobre crisotila foram utilizados por Cozak e DeBlois [37], em 1984, na hidrogenação catalítica de olefinas. Os resultados mostraram uma atividade catalítica maior quando utilizou-se crisotila pura em contato com 1-octeno, 1-deceno e 1,4-hexadieno, e atividades próximas para 1-hexeno e 1-hepteno, comparadas à atividade do titanoceno/crisotila. Na hidrogenação de ciclohexeno só a crisotila pura mostrou atividade. Em outro experimento, realizou-se duas hidrogenações sucessivas de 1-deceno com crisotila pura, mostrando a mesma atividade para cada ciclo. Esta atividade de hidrogenação catalítica da crisotila pura poderia ser decorrente do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contido nas fibras.

A mesma observação foi feita por Zalma e colaboradores [38], em 1987, nos seus experimentos de hidrodenitrogenação do indol ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ) com crisotila pura, obtendo cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano, após três horas de reação a  $350^\circ\text{C}$  e sob pressão de 7 MPa.

Mao e colaboradores [39], em 1985, realizaram reações com crisotila com diferentes graus de lixiviamento de magnésio, GLM, entre 80 e 97%, com solução de brometo de tetrapropilamônio ("Template" utilizado para direcionar o tamanho dos poros), hidróxido de sódio e aluminato de sódio, em autoclave a  $170^\circ\text{C}$  por 10 dias. Neste procedimento, conseguiu crescer zeólita ZSM-5 sobre crisotila. Os materiais obtidos foram utilizados na conversão de metanol a hidrocarbonetos (aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos gasosos =  $\text{C}_1\text{-C}_4$  e líquidos  $> \text{C}_5$ , e olefinas =  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ). A conversão foi próxima a 100%

para todos os sistemas catalíticos. O ponto interessante nesse trabalho é a seletividade do compósito ZSM-5/crisotila em função do grau de lixiviamento. Os resultados mostram uma seletividade muito similar ao zeólito livre quando o GLM > 90%, conseguindo maior quantidade de aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos gasosos (61% dos produtos); mas quando o GLM < 90% houve inversão na seletividade, obtendo-se 44% dos produtos em olefinas leves. Em todos os casos houve formação de 27%, em média, de hidrocarbonetos alifáticos líquidos. Os autores atribuem esta observação à participação dos sítios básicos da crisotila.

## 2- Dióxido de Manganês

Os óxidos metálicos formam sistemas muito complexos, dada a variabilidade estequiométrica, estrutural e cristalográfica que podem apresentar [40]. Manganês forma espécies complexas com oxigênio, especialmente na presença de outros cátions e água, e um grande número de compostos com dois ou mais estados de valência têm sido descobertos em adição aos óxidos simples de  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  [40-41]. Dentre estes, os óxidos de manganês (IV), genericamente designados por  $MnO_2$ , são os mais importantes para a área de catálise. O termo dióxido de manganês é aplicado a compostos tendo a razão Mn:O correspondendo a  $MnO_{1,7}$  a  $MnO_2$  [42]. Os óxidos de manganês em meio aquoso sofrem hidroxilação da superfície. A adsorção-dissociação de  $H^+$  (ou  $OH^-$ ) a partir da superfície hidroxilada pode dar origem a cargas superficiais [42]. O número e "status" de hidroxilas superficiais, em  $MnO_2$ , estão relacionadas às suas atividades catalíticas, eletroquímicas e adsorventes [43-44].

Na série de reagentes usados na oxidação heterogênea, dióxido de manganês é bem conhecido na síntese de compostos orgânicos. A descoberta de Ball, Goodwin e Morton [45] da conversão quantitativa da vitamina A em retineno por  $MnO_2$  desencadeou vários

trabalhos envolvendo reações oxidadas por este óxido. Dióxido de manganês em meio neutro tem sido extensivamente aplicado em oxidações seletivas de álcoois  $\alpha,\beta$ -insaturados, saturados, fenóis e compostos polihidroxilados. Além dos álcoois, outras classes de compostos orgânicos são oxidados, incluindo aminas, hidrazinas, hidrocarbonetos, heterocíclicos e vários produtos naturais. O tempo e a temperatura necessários na oxidação de compostos orgânicos catalisada por  $\text{MnO}_2$  depende da atividade do oxidante, da natureza do substrato, e, devido a reação ser em meio heterogêneo, as proporções dos reagentes [46-47].

A alta atividade do  $\text{MnO}_2$  como catalisador pode ser aumentada pela adição de outros óxidos, como  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  [48]. Misturas de óxidos frequentemente são mais ativas do que os óxidos simples, sendo a natureza química dos componentes e as propriedades físico-químicas da mistura fatores muito importantes [49-51].

O dióxido de manganês como o óxido de cobre(II) são semicondutores do tipo n, ou seja, segundo a Teoria de Bandas são óxidos em que os elétrons estão localizados na banda de condução. Estes óxidos sob aquecimento perdem oxigênio e, portanto são óxidos ditos não estequiométricos [52].

O sistema  $\text{MnO}_2.\text{CuO}$  aumenta a atividade catalítica na conversão de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  [40, 43, 48], devido à formação de um complexo do tipo  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , envolvendo íons metálicos como  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , os quais facilitam a transferência de carga entre as espécies adsorvidas e o catalisador. Este complexo é formado por oxidação simultânea de nitratos de  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  por adição de  $\text{KMnO}_4$ , ou por precipitação de  $\text{Cu(OH)}_2$  na presença de  $\text{MnO}_2$ , e posteriormente calcinados [43, 48].

### Forno de Microondas Doméstico

O desenvolvimento do radar durante a II Guerra Mundial estimulou o rápido crescimento da tecnologia em microondas. E nesses "primeiros" dias foi reconhecido que as microondas poderiam aquecer a água de forma dramática, começando a aparecer nos Estados Unidos, na década de 50, fornos de microondas comerciais e domésticos para aquecimento e cozimento de alimentos. O uso doméstico destes fornos foi difundido mundialmente com o resultado da eficiência da tecnologia japonesa nos anos 70 e 80 [53-54].

A aplicação industrial da tecnologia de microondas inclui, além do uso em radares e telecomunicações, o tratamento de carvão para remover poluentes (compostos orgânicos sulfurados), vulcanização de borrachas, tratamento e sinterização de cerâmicas, secagem de produtos pastosos, descongelamento de produtos, digestão ácida de materiais geológicos e síntese de compostos químicos [55].

A região de microondas localiza-se entre a radiação infravermelha e rádio frequências, correspondendo a comprimento de onda de 1 a 100 cm. A faixa entre 1 e 25 cm é extensamente usada pelos centros de controle por radar, e o resto da faixa é usada para telecomunicações. De forma a não interferir com estes usos, os fornos de microondas industriais e domésticos que operam na faixa de 12,2 a 33,3 cm, devem ser blindados de tal maneira que não haja fuga da radiação. Os fornos de microondas domésticos no Brasil operam a 2,45 GHz (comprimento de onda de 12,2 cm) [53-54].

Um forno de microondas doméstico (Figura 4) tem seis componentes principais: 1) Gerador de microondas - Magnetron, constituído por um diodo termiônico; 2) Cavity - Região onde será colocado o material a ser irradiado. É projetado para refletir internamente a radiação; 3) Guia de onda - Canal retangular metálico

que serve para dirigir a radiação do magnetron para a cavidade. É projetado para refletir internamente a radiação; 4) Distribuidor de onda - Conecta o guia de onda à cavidade, com a função de distribuir de forma homogênea a radiação; 5) Circulador - Sistema de exaustão de vapores/gases da cavidade; e 6) Prato Giratório - Localizado no piso da cavidade, proporciona um aquecimento uniforme do material [54].

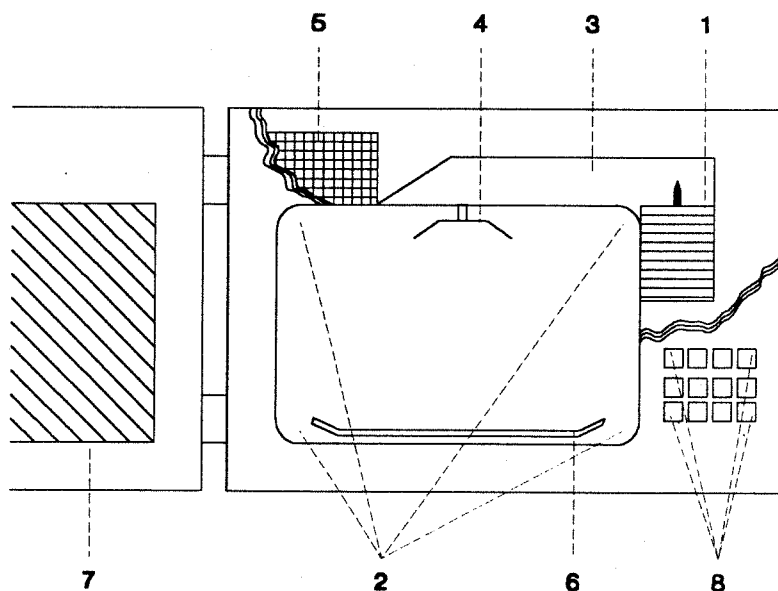


Figura 4. Forno de microondas doméstico. 1- Magnetron, 2- Cavidade, 3- Guia de onda, 4- Distribuidor de onda, 5- Circulador, 6- Prato giratório, 7- Porta com proteção, 8- Painel de comandos.

A radiação produzida em forno de microondas doméstico é descontínua. O magnetron emite radiação por  $S$  segundos, e para de emitir por  $S$  segundos. Assim, quanto maior for o período do ciclo, maior será a potência de irradiação. No entanto, para ciclos muito grandes, pode haver um "resfriamento" da amostra, o que deve ser levado em consideração na aplicação do aquecimento dielétrico [53-54].

### 1- Teoria

A interação da matéria com a radiação de microondas se traduz pela sua orientação devido ao acoplamento de seus dipolos com o campo elétrico da radiação, transformando parte da energia absorvida em calor. A habilidade de uma molécula de se acoplar à frequência da radiação é uma função da sua polarizabilidade molecular. A polarizabilidade total,  $\alpha_t$ , de uma molécula é a soma de componentes individuais

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (5)$$

onde  $\alpha_e$  é a polarizabilidade eletrônica,  $\alpha_a$  a polarizabilidade atômica,  $\alpha_d$  a polarizabilidade dipolar, e  $\alpha_i$  a polarizabilidade interfacial [56].

A polarizabilidade total,  $\alpha_t$ , depende da densidade  $\rho$  e do peso molecular  $M$  da substância.

$$\alpha_t = \frac{3 \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon' - \epsilon_0) \cdot M}{N \cdot (\epsilon' + 2 \cdot \epsilon_0 \cdot \rho)} \quad (6)$$

onde  $\epsilon_0$ , é a constante dielétrica do vácuo e  $\epsilon'$  a constante dielétrica da substância, e  $N$  o número de Avogadro [56]

A resposta de um material frente a um campo elétrico oscilante  $E$ , depende da escala de tempo do fenômeno de orientação e desorientação relativo à frequência da radiação. Este tempo é governado por uma constante de tempo de relaxação, e somente quando esta se aproximar do inverso da frequência de excitação, terá importância um mecanismo particular de polarizabilidade. O campo elétrico dos fornos de microondas domésticos oscila  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundo (2,45 GHz), As escalas de tempo para polarização e despolarização de  $\alpha_e$  e  $\alpha_a$  são muito maiores que a frequência de radiação de microondas, de forma que esses efeitos não contribuem

para o aquecimento dielétrico. Por outro lado, as escalas de tempo para a polarização associada com  $\alpha_d$  e  $\alpha_i$  são comparáveis à frequência da radiação de microondas [53,56]. A polarização total,  $P_t$ , relaciona-se com o campo elétrico através

$$P_t = (\epsilon' - \epsilon_0) \cdot E = \frac{(\epsilon' - \epsilon_0) \bar{\mu}}{\alpha_t} \quad (7)$$

onde  $\bar{\mu}$  é o momento dipolar da substância e  $P_t = P_a + P_c + P_d + P_i$ .

Quando a energia de microonda penetra em uma amostra, ela é absorvida a uma velocidade dependente do seu fator de dissipação, da frequência da radiação e da temperatura. O fator de dissipação é a razão entre a perda dielétrica  $\epsilon''$ , e a constante dielétrica da substância,

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (8)$$

A constante dielétrica  $\epsilon'$ , descreve a habilidade da molécula ser polarizada pelo campo elétrico. A perda dielétrica  $\epsilon''$ , mede a habilidade da molécula em dissipar a energia eletromagnética em calor. Utiliza-se a palavra "perda" para indicar que fração de energia incidente é transformada em calor. Portanto, uma substância terá a sua temperatura elevada em função do seu fator de dissipação [54,56].

A dissipação da energia de microonda pela amostra ocorre por dois mecanismos: condução iônica e rotação dipolar e, conseqüentemente, é dependente da polarização interfacial e dipolar respectivamente.

Condução iônica é o fluxo de íons de uma solução provocado por um campo eletromagnético. Esta migração iônica provoca um fluxo de corrente que resulta em  $I^2R$  devido à resistência na mobilidade do íon, liberando calor. Todos os íons na solução

contribuem para o processo, que depende da concentração, mobilidade iônica e da temperatura [54].

Moléculas com momento dipolar permanente ou induzido, alinham-se sob a ação de um campo elétrico por rotação dipolar [54]. Neste processo, há fricção entre elas, liberando calor. Quando o campo elétrico é retirado, o sistema tende a um estado desordenado em um tempo de relaxação  $\tau$ , e calor é novamente liberado.

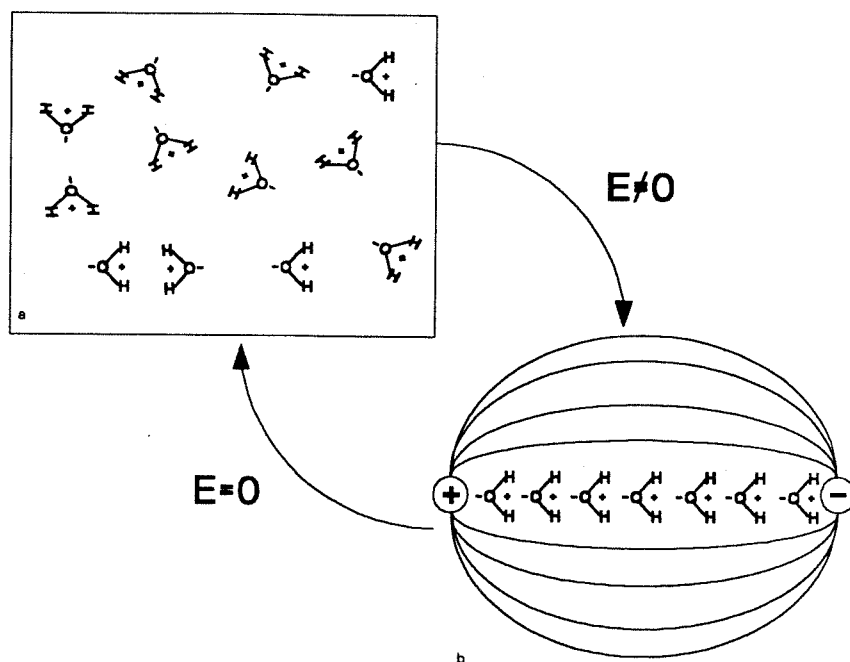


Figura 5. Esquema da resposta da molécula de água ao campo eletromagnético do forno de microondas. (a) Sistema desordenado, (b) alinhamento das moléculas polarizadas com o campo elétrico da radiação.

Para a água destilada a 25°C,  $\epsilon''$  é máximo em 20 GHz; no entanto os fornos de microondas domésticos operam a 2,45 GHz. A razão para isto é que quanto maior for  $\epsilon''$  menor será a penetração da radiação, sendo necessário cozinhar e aquecer o alimento uniformemente até o seu interior [53].

Resumindo, o aquecimento dielétrico é provocado:

- 1) por movimento torcional da molécula, quando o magnetron está emitindo radiação (efeitos de fricção), induzindo o sistema a um estado ordenado,
- 2) por desordenamento do sistema quando cessa a emissão de radiação (relaxação térmica),
- 3) por fluxo migratório iônico em caso de sistemas contendo íons.

Por fim, a velocidade de aumento de temperatura devido ao campo elétrico da radiação de microondas de uma amostra depende das suas propriedades dielétricas  $\epsilon_d$ , porosidade  $\Gamma$ , da frequência  $f$ , e intensidade  $I$  da radiação, e é determinada por:

$$\frac{dT}{dt} = f(n_i, V_i, T, \epsilon_d, \Gamma, f, I) - \frac{\sigma}{\rho \cdot C_p} \left( \frac{\text{área}}{\text{volume}} \right)_{\text{amostra}} \cdot T^4 \quad (9)$$

onde  $n_i$  é o número de partículas absorvedoras de radiação,  $V_i$  a velocidade de absorção da radiação pelas partículas,  $\sigma$  a constante de Stephan-Boltzmann,  $\rho$  a densidade da amostra,  $C_p$  é a capacidade calorífica da amostra e  $T$  a temperatura [57-58]. A análise teórica da velocidade do aquecimento dielétrico é muito complexa, mas encontra-se na literatura tabelas com dados experimentais para os principais solventes e para alguns óxidos metálicos [53,59].

## 2- Reações em Fornos de Microondas Domésticos

Desde 1987 tem havido um interesse crescente na aplicação de fornos de microondas domésticos como fonte de aquecimento em reações químicas, conhecido como "MORE chemistry" (Microwave Oven-induced Reaction Enhancement) [60], devido ao

aumento considerável da velocidade de reação de 5 a 1240 vezes, melhor seletividade, e redução na degradação térmica, quando comparadas aos métodos clássicos [60].

A limitação ou inconveniente, é que na presença de solventes polares, atinge-se o ponto de ebulição rapidamente, podendo acontecer explosões no interior do forno. Para contornar isto trabalha-se com quantidades mínimas de reagentes e volumes de solventes, e utiliza-se recipientes de reação fechados com alta resistência mecânica dotados com válvulas de segurança para aliviar as pressões internas [61].

Sob estas condições se processam reações de polimerização, síntese de compostos orgânicos e compostos de metais de transição, e ainda zeólitos [53].

Com o propósito de eliminar esta situação de perigo, vários pesquisadores [62-67] realizaram reações de compostos orgânicos sobre catalisadores em forno de microondas na ausência de solventes e em contato com suportes, citadas na literatura como "meio seco", podendo serem realizadas em recipientes de uso corriqueiro em laboratórios (bequer, Erlenmeyer, etc), processando quantidades maiores de reagentes. A limitação deste procedimento está na perda de reagente/produto por ebulição. Os suportes mais empregados em reações de intermediários sintéticos, são alumina, sílica e montmorilonita, em reações de condensação, oxidação e esterificação.

Reações de oxidação de dihidropiridinas foram realizadas por Alvares e colaboradores [68-69] usando  $\text{MnO}_2$  suportado sobre bentonita em forno de microondas sem solvente, conseguindo rendimentos sempre superiores aos outros métodos da literatura.

Reações de reagentes gasosos como metano, penteno, etileno na presença de níquel em pó, foram realizadas por Wan e colaboradores [70-71], obtendo hidrocarbonetos maiores e cíclicos.

A energia do forno de microondas é também utilizada, em meio seco, na sinterização de cerâmicas [72], e de supercondutores [73], na cura de compostos epóxi-vidro [74], e em reações de pirólise [53].

Peterson [75], em 1988, em um artigo de divulgação do "New Scientist" relata o desenvolvimento de um forno de microondas para laboratórios de síntese orgânica, o qual usa processo de fluxo contínuo, com velocidade variando de 20 mL a 4L por minuto.

Wan e colaboradores usando a técnica de fluxo contínuo em forno de microondas, decompôs haletos orgânicos na presença de óxido de ferro suportado sobre alumina [76], e estudou a redução de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  na presença de catalisadores contendo níquel e cobre, visando a despoluição de efluentes gasosos [77].

Outra aplicação dos fornos de microondas, de grande interesse para a indústria petroleira, é a utilização da radiação de microondas induzindo a decomposição catalítica das frações mais pesadas do petróleo, na presença de níquel e cobre, produzindo compostos voláteis de uso mais nobre, e com adição de água a estas frações, pode-se obter hidrocarbonetos oxigenados de grande valor econômico como metanol, etanol e acetona [78].

## OBJETIVOS

Apesar de ser um material nobre, a crisotila é usada principalmente para construção civil, onde suas propriedades ignífugas e de resistência mecânica são relevantes. Entretanto, trata-se de um material nobre, que já foi extensamente aplicado em filtração eletrocinética, onde suas propriedades de superfície foram aproveitadas.

Raros são os materiais naturais, não biológicos, que apresentam a uniformidade estrutural destas fibras. Sob o aspecto químico, a superfície de cada fibrila pode ser vista como um cilindro de hidroxilas, constituindo um potencial reagente básico e um excelente adsorvedor.

Neste trabalho exploramos a capacidade de adsorção/adesão de crisotila, com a finalidade de usá-la como suporte de catalisadores. Neste sentido, a crisotila mostra-se bastante promissora. É inerte em solventes orgânicos, contrariamente à maioria dos suportes poliméricos. Apresenta notável estabilidade térmica, sendo sua primeira transição acima de 600 °C. Resiste ataque alcalino, embora decomponha em  $\text{pH} < 3$ . O hábito fibroso é vantajoso na formação de leitos fixos. Por último, apesar de nocivas se aspiradas, as fibrilas de crisotila ou seus produtos de decomposição são de baixa toxidez quando molhados, constituindo-se em material pouco agressivo à natureza e à saúde humana.

Desta forma, são objetivos deste trabalho a) o estudo das propriedades de adsorção/adesão de crisotila brasileira; b) a caracterização como suporte de catalisadores; c) a aplicação específica de um catalisador suportado em crisotila em reações de oxidação para determinação de atividade.

Assim o trabalho foi dividido em duas etapas: uma exploratória e uma sistemática.

A etapa exploratória teve como meta os estudos das propriedades de adsorção/adesão de crisotila brasileira. Para tanto realizaram-se ensaios de interação de *Saccharomyces cerevisiae*, urease, ouro coloidal, óxido de antimônio(III) e dióxido de manganês com crisotila. Na etapa sistemática estudou-se o sistema  $\text{MnO}_2$ /crisotila visando a caracterização das fibras como suporte de catalisadores, analisando o grau de saturação, estabilidade mecânica, energia de interação e determinação da atividade catalítica deste sistema em reações de oxidação de benzidrol e álcool piperonílico.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais

- A Crisotila utilizada neste trabalho é da mina de Cana Brava - Goiás, cedida pela SAMA S.A.. São fibras do tipo 5RL, ou seja, são do grupo 5, subgrupo RL, segundo o "Quebec Standard Testing Machine". Esta máquina classifica as crisotilas por peneiramento a seco de 16 onças, em uma série de três peneiras com aberturas de meia polegada, 4 e 10 mesh, respectivamente, e um fundo para coleta do material mais fino. Para definir uma amostra de crisotila, obtém-se quatro números correspondentes às massas retidas nas 3 peneiras e no fundo. A crisotila tipo 5RL, é designada pela sequência 0-0, 0-1, 0-13, 0-2 que representa um ensaio onde nada foi retido na primeira peneira, 1 onça foi retida na segunda peneira, 13 onças foram retidas na terceira peneira, e 2 onças foram retidas no fundo [1 e Apêndice I].

As fibras de crisotila deste tipo são beneficiadas por processos mecânicos (britagem, moagem, separação, etc) na própria mina, após a lavra. São usadas na fabricação de papéis, papelões, placas de isolamento térmico, elétrico e acústico, e juntas de vedação [3]. Estas fibras, tal qual como recebidas, apresentam uma coloração cinza clara, e uma certa quantidade de pó de rocha e pó de fibra aderidas à sua superfície, representando 38% de sua massa bruta [79]. Após retirada destes finos, o conteúdo de ferro, uma das impurezas maioritárias da crisotila, é de 2,20 mg por grama de crisotila [79]; a outra impureza maioritária é o alumínio [80]. A área superficial de crisotila 5RL "*in natura*", antes de tirar os finos, é de 4,3 m<sup>2</sup>/g, calculada a partir da capacidade de adsorção de azul de metileno [7], e de 13,9 m<sup>2</sup>/g, obtida por adsorção de N<sub>2</sub>.

- O *Saccharomyces cerevisiae* usado é de fermento comercial para pão, marca Fleischmann.

- Urease (5 U/mg) - Merck.
- Dióxido de Manganês ( $\text{MnO}_2$  92%; impurezas:  $\text{SiO}_2$  3%, Fe 0,3%, HCl insolúvel 3,6%) - marca Riedel-de-Haen, foi peneirado a seco em uma série de peneiras Tyler 150, 250, 325 e 400, e fundo, por 30 minutos e intensidade máxima em peneirador vibratório. O óxido retido na peneira Tyler 400 (diâmetro das partículas entre 38 e 45  $\mu\text{m}$ ) foi escolhido para ser utilizado nos ensaios sistemáticos. Esta fração do óxido é do tipo  $\delta\text{-MnO}_2$  segundo difratogramas de Raios-X, e possui área superficial de 53,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , segundo método de adsorção de íons zinco, onde a quantidade de  $\text{Zn}^{++}$  é igual à área medida por adsorção de  $\text{N}_2$  (BET) [81].
- Óxido de Cobre II ( $\text{CuO}$  p.a.) marca Nuclear, foi também peneirado como o  $\text{MnO}_2$ , e da mesma forma, a fração retida na peneira Tyler 400 foi a escolhida para os ensaios sistemáticos. Não foi determinada a sua área superficial.
- Trióxido de Antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  99%), marca Aldrich.
- Dispersão de ouro coloidal, com partículas isodispersas e esféricas e diâmetro médio de 13 nm, preparada por Enzweiler [82].
- Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

## Métodos

### 1- Ativação da Superfície de Crisotila

O procedimento foi realizado segundo Patente do grupo [83], que consiste em eliminar o pó de rocha e pó de fibras aderidas à superfície de crisotila e desfibrilizar estas fibras. Por tanto jateia-se as fibras com água sobre peneira, por 5 minutos, seca-se em estufa a 120°C por uma noite. Quando o procedimento é interrompido aqui, chama-se a crisotila de "jateada". A seguir sonica-se a 25 kHz em uma

suspensão contendo 1,0% de crisotila em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio equimolar 0,002 M, pH 4, em um béquer, por 30 minutos, separa-se por peneiramento em peneira e lava-se com água destilada, por último esta crisotila é seca em estufa a 120°C por uma noite. Esta crisotila é chamada de "ativada". Neste procedimento foi usada a peneira Tyler 32, que separa as fibras mais longas. Estas fibras após ativação apresentam coloração branca, e área superficial de 7,50 m<sup>2</sup>/g, calculada a partir da capacidade de adsorção de azul de metileno [7], e 17,8 m<sup>2</sup>/g obtida por adsorção de N<sub>2</sub>.

## 2- Imobilização e Atividade de *Saccharomyces cerevisiae* sobre Crisotila.

Em um Erlenmeyer de 250 mL colocou-se 1,00g de crisotila ativada, 0,10g de fermento, 100 mL de água destilada e agitou-se a suspensão com auxílio de um misturador mecânico por 20 minutos. Filtrou-se cuidadosamente a suspensão em funil de Büchner. O fermento imobilizado foi colocado em dessecador por uma noite.

A atividade fermentativa do *Saccharomyces cerevisiae* imobilizado foi testada frente a 100,00 mL de garapa (caldo de cana), pela análise visual de liberação de bolhas CO<sub>2</sub> do meio, sendo obtido um precipitado após borbulhamento do gás em solução de Ca(OH)<sub>2</sub>. A fermentação transcorreu por seis dias a temperatura ambiente e com agitação manual esporádica. Filtrou-se a suspensão e tomou-se duas alíquotas de 25,00 mL do filtrado. Estas foram destiladas, em separado, recolhendo-se as frações referentes à faixa de temperatura de 75-95°C em balões volumétricos de 25,00 mL, e a seguir completou-se o volume com água destilada. Mediu-se o teor alcoólico através da comparação do índice de refração a 20°C, com uma curva de calibração de índice de refração em função da concentração de etanol, % p/v.

A atividade do fermento imobilizado também foi testada em função do tempo de estocagem (em lugar seco, fechado e a

temperatura ambiente), frente a uma solução de açúcar comercial (14% p/v), e acompanhada pela evolução de  $\text{CO}_2$ . Para este ensaio foi preparada outra batelada de fermento imobilizado sobre crisotila, segundo procedimento descrito.

### 3- Imobilização e Atividade de Urease sobre Crisotila

Em um Erlenmeyer de 125 mL colocou-se 20 mL de uma solução de urease 0,5 g/L e 0,10 g de crisotila ativada. Agitou-se manualmente a mistura, mantendo-a em descanso por 24 horas. Peneirou-se a suspensão em peneira Tyler 250. A fração retida foi seca a temperatura ambiente em dessecador.

Para avaliar a atividade da urease imobilizada, montou-se um reator, preenchendo um tubo de silicone (diâmetro interno 2mm e comprimento de 25mm), com 0,02 g de urease/crisotila. A atividade foi testada pela decomposição de soluções de uréia de concentrações variadas, por condutometria, adaptando o reator em um analisador por injeção de fluxo (FIA), nas condições pré-estabelecidas por Faria [84].

### 4- Adesão de Ouro Coloidal sobre Crisotila Ativada

Em um Erlenmeyer de 125 mL colocou-se 10 mL de uma dispersão de ouro coloidal 0,250 g/L. A seguir adicionou-se 0,10 g de crisotila ativada e agitou-se manualmente.

### 5- Adesão de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ sobre Crisotila

Prepararam-se três suspensões 1:3, 1:2 e 1:1 m/m de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e crisotila ativada em 50 mL de água destilada e mais três suspensões nas mesmas condições utilizando-se crisotila jateada, afim de se observar se haveria influência do processo de ativação da crisotila na adesão do óxido. Cada suspensão foi agitada por uma hora a temperatura ambiente, e filtrada em peneira Tyler 250. Secou-se os materiais retidos na peneira, em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por uma noite, e

pesou-se a massa final. Procedimento idêntico foi usado com crisotila jateada.

#### 5.1- Estabilidade Mecânica do $\text{Sb}_2\text{O}_3$ Aderido sobre Crisotila

Em um béquer de 250 mL colocou-se 1,00g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e 2,00g de crisotila ativada, adicionou-se 200 mL de água destilada, agitou-se manualmente e a seguir filtrou-se a suspensão em peneira Tyler 250. Secou-se o material em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por uma noite. O material suportado foi submetido a peneiramento vibratório usando uma série de peneiras Tyler 32, 42, 100 e 250, na intensidade máxima do peneirador vibratório, por 10 minutos.

#### 6- Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila

No ensaio preliminar usou-se dióxido de manganês sem peneiramento. Prepararam-se três suspensões 1:3, 1:2 e 1:1 m/m de  $\text{MnO}_2$  e crisotila ativada em 50 mL de água destilada e mais três suspensões nas mesmas condições utilizando-se crisotila jateada; afim de se observar se haveria influência do processo de ativação da crisotila na adesão do óxido. Cada suspensão foi agitada por uma hora a temperatura ambiente, e filtrada em peneira Tyler 250. Secou-se os materiais retidos na peneira, em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por uma noite, e pesou-se a massa final. Procedimento idêntico foi usado com crisotila jateada.

#### 6.1- Estabilidade Mecânica do $\text{MnO}_2$ Aderido sobre Crisotila

Em um béquer de 250 mL colocou-se 1,00g de  $\text{MnO}_2$ , sem peneiramento e 2,00g de crisotila ativada. Adicionou-se 200 mL de água destilada, agitou-se manualmente e a seguir filtrou-se a suspensão em peneira Tyler 250. Secou-se o material em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por uma noite. O material suportado foi submetido a peneiramento vibratório usando uma série de peneiras Tyler 32, 42, 100

e 250, na intensidade máxima do peneirador vibratório, marca Bertel, por 10 minutos.

#### 6.2- Desaglomeração de $\text{MnO}_2$ Aderido sobre Crisotila

Saturou-se 1,0000 g de crisotila ativada com  $\text{MnO}_2$  sem peneiramento, obtendo-se 1,1 g de  $\text{MnO}_2$ / g de crisotila, e repartiu-se em 20 partes a massa total. Cada amostra de  $\text{MnO}_2$  aderido sobre crisotila (massa de 100,0 mg), e 250 mL de solução de  $\text{KNO}_3$  (0,010 M), foi colocado sob campo de ultra-som (25kHz), variando o tempo de exposição entre 0,5 e 10 minutos, em duplicata, como mostra a Figura 6. A massa de  $\text{MnO}_2$  aderida sobre crisotila retida na peneira foi recolhida e seca em estufa (120°C) por uma noite, determinando-se a porcentagem de  $\text{MnO}_2$  desagregado por pesagem.

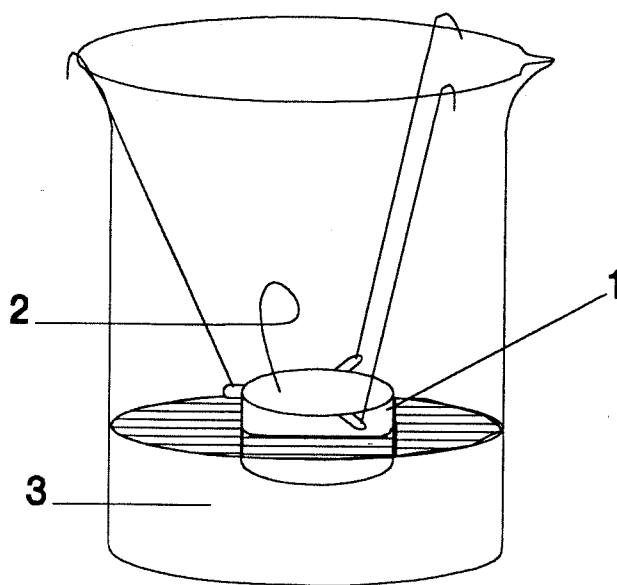


Figura 6. Sistema utilizado para avaliar a adesão de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila. 1- Peneira Tyler 250; 2- Amostras de  $\text{MnO}_2$  /crisotila; 3 Solução de  $\text{KNO}_3$  (0,010 M).

### 6.3- Cinética de Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila

Os ensaios foram realizados em triplicata, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , com massa de crisotila ativada constante (200,0 mg) e diferentes concentrações iniciais das suspensões de  $\text{MnO}_2$ , peneirado, (1, 2 e 4 mg/mL) em  $\text{KNO}_3$  (0,010 M). As suspensões foram previamente sonicadas (25 kHz) por três minutos, sob agitação magnética. O tempo de contato das suspensões com crisotila variou-se de 0,25 a 10 minutos. Separou-se a crisotila com o óxido aderido e secou-se em estufa ( $120^\circ\text{C}$ ) por uma noite. Determinando-se a quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderida por pesagem.

Investigou-se também a adesão de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila em função da massa de crisotila. Os ensaios foram realizados em duplicata, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , pH 5,9, com suspensões de  $\text{MnO}_2$  peneirado com massa constante (50,0 mg) em 25 mL em  $\text{KNO}_3$  (0,010 M) e diferentes massas iniciais de crisotila ativada (100,0, 300,0, 500,0 e 700,0 mg). Neste pH o potencial zeta das partículas de  $\text{MnO}_2$  é negativo e o da crisotila é positivo. As suspensões foram previamente sonicadas (25 kHz) por três minutos, e sob agitação magnética adicionou-se a crisotila. O tempo de contato foi de 10 minutos. Separou-se a crisotila com o óxido aderido e secou-se em estufa ( $120^\circ\text{C}$ ) por uma noite. Determinando-se a quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderida por pesagem.

### 6.4- Isotermas de Adesão de $\text{MnO}_2$ sobre Crisotila

Os ensaios foram realizados em triplicata, nas temperaturas de 0, 10, 25 e  $50^\circ\text{C}$ , com massa constante de crisotila ativada (200,0 mg), sob agitação por 4 minutos, variando a concentração de  $\text{MnO}_2$  em suspensão com  $\text{KNO}_3$  (0,010 M) e pH 5,9, de 0,4 a 20 mg/mL. Estas suspensões foram previamente sonicadas (25kHz) por 3 minutos. Separou-se a crisotila com o óxido aderido com peneira, e determinou-

se a quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderida por pesagem, após secar em estufa ( $120^\circ\text{C}$ ) por uma noite.

#### 6.5- Adesão Simultânea de $\text{MnO}_2$ e $\text{CuO}$ sobre Crisotila

Misturas de  $\text{CuO}$  e  $\text{MnO}_2$  nas proporções de 40/60, 50/50 e 60/40, totalizando 200,0 mg, em triplicata, foram sonicadas (25 kHz) por três minutos em solução de  $\text{KNO}_3$  (0,010 M). Em cada suspensão foram adicionadas 200,0 mg de crisotila ativada, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e sob agitação magnética durante cinco minutos. Os óxidos aderidos sobre crisotila foram separados da suspensão através de peneira Tyler 250, e secos em estufa ( $120^\circ\text{C}$ ) por uma noite. Pesou-se as amostras e determinou-se o teor de  $\text{CuO}$  aderido por dissolução e posterior titulação com tiosulfato de sódio [85]; por subtração determinou-se o teor de  $\text{MnO}_2$  aderido sobre crisotila.

#### 7- Atividade Catalítica dos Óxidos Aderidos.

A atividade catalítica dos óxidos aderidos sobre crisotila ativada foi avaliada através da decomposição de água oxigenada e na oxidação de compostos orgânicos.

##### 7.1- Decomposição de Água Oxigenada.

Montou-se o aparelho esquematizado na Figura 7. As amostras a serem testadas ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  e crisotila ativada, todos puros, e  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada e  $\text{MnO}_2+\text{CuO}$ /crisotila ativada) foram colocadas no balão e termostatizadas a  $25^\circ\text{C}$ . Dez (10,0) mL de água oxigenada de concentração conhecida, por titulação iodométrica, foram adicionados ao balão através do funil de adição. Acompanhou-se a velocidade de liberação de oxigênio [40,43].

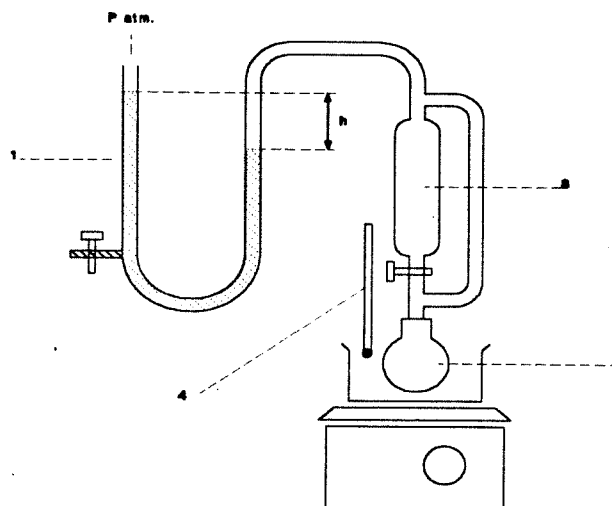


Figura 7. Sistema utilizado na avaliação da atividade catalítica de decomposição de água oxigenada para os diferentes catalisadores. 1- Bureta com água; 2- Balão de reação; 3- Funil de adição de  $H_2O_2$ ; 4- Termômetro.

A quantidade total de substâncias gasosas,  $\eta_t$ , contidas no interior do sistema é dada por:

$$\eta_t = \eta_{ar} + \eta_{O_2} \quad (10)$$

onde  $\eta_{ar}$  e  $\eta_{O_2}$  são moles do ar e de oxigênio liberado respectivamente, ou

$$\eta_{O_2} = \frac{P_t V_t}{R.T} - \eta_{ar} \quad (11)$$

onde  $P_t$  é a pressão total igual à somatória da pressão atmosférica,  $P_{atm.}$ , em  $t=0$ , e da pressão da coluna de água na bureta,  $P_{col.}$  em  $t=t_i$ ;  $V_t$  é o volume total igual à somatória do volume do ar,  $V_{ar}$ , em  $t=0$  contido no interior do sistema, e do volume de oxigênio liberado,  $V_{O_2}$ , em  $t=t_i$ .

A pressão da coluna de água,  $P_{col.}$ , relaciona-se com a altura  $h$  através de:

$$P_{col.} = \rho.g.h \quad (12)$$

onde  $\rho$  é a densidade da água,  $g$  é a aceleração gravitacional. Após calibração da bureta pode-se relacionar a altura,  $h$ , com o volume de oxigênio liberado,  $V_{O_2}$ , através:

$$h = 1,139 \cdot V_{O_2} \quad (13)$$

## 7.2- Oxidação de Álcoois em Forno de Microondas

Nos últimos anos têm-se lançado mão de fornos de microondas domésticos, como fonte de energia, para processar reações químicas [53-55, 57-74]. Neste trabalho foram feitas reações de oxidação de álcoois em forno de microondas doméstico (Prosdócimo), na ausência de solvente, com os óxidos aderidos sobre crisotila ativada. Como as reações foram realizadas em recipiente aberto, a escolha dos álcoois foi feita de maneira que, tanto eles como os seus produtos, não explodissem ou inflamassem sob a radiação, e deveriam ter alta temperatura de ebulição para não serem perdidos no processo.

### 7.2.a- Calibração do Forno de Microondas Doméstico

Os fornos de microondas foram projetados para terem a maior eficiência no aquecimento de água [54,86]. Assim, calibrou-se o forno, colocando-se um béquer de polietileno de 500 mL com 250,0 g de água destilada na cavidade do forno, selecionou-se a potência desejada (5 níveis no total), e ligou-se o forno por 60 segundos. Mediu-se as temperaturas da água antes e após ser submetida à radiação. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada posição do seletor de potência.

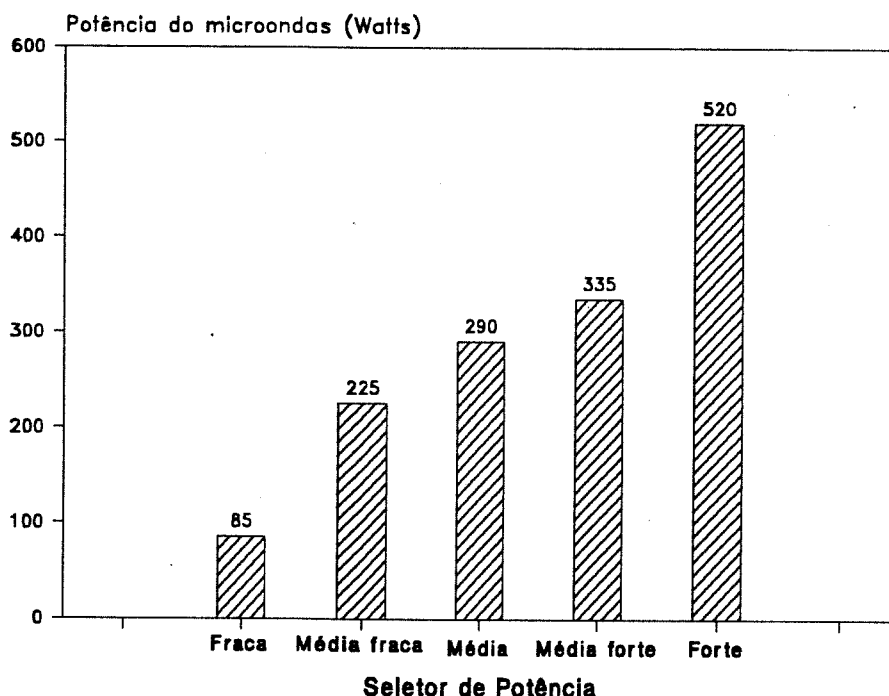


Figura 8. Potência emitida pelo forno de microondas doméstico Prosdócimo, para cada posição do seletor de potência.

O forno de microondas doméstico utilizado, tem potência máxima nominal de emissão de radiação de 750 W; no entanto, após calibração, a potência máxima real obtida foi de 520 W (Figura 8).

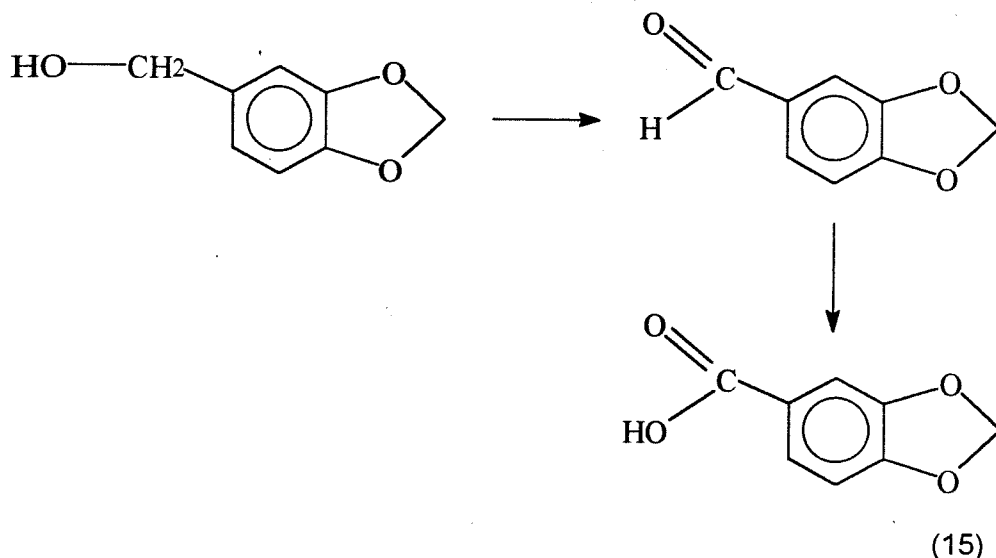
A potência,  $P$ , do forno de microondas foi calculada por:

$$P = \frac{m \cdot C_p \cdot \Delta T}{\Delta t} \quad (14)$$

onde  $m$  é a massa de água,  $C_p$  é o calor específico de água líquida,  $\Delta T$  é a variação de temperatura durante o período de irradiação, e  $\Delta t$  é o tempo de irradiação. Doravante as potências de irradiação mencionadas serão as obtidas experimentalmente.

## 7.2.b- Oxidação de Álcool Piperonílico

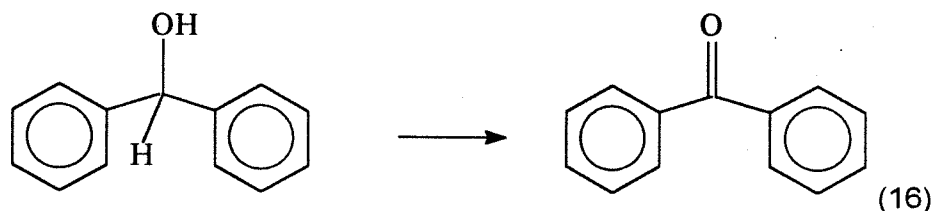
A oxidação do piperonil álcool (álcool 3,4-(metilenodioxi)benzílico), produz piperonal (3,4-(metiledioxi)benzaldeído), e posteriormente ao ácido piperonílico (ácido 3,4-(metiledioxi)benzílico).



Amostras de piperonil álcool foram irradiadas em forno de microondas doméstico com potência de 520 W, por 5 minutos, puro e em contato com crisotila ativada, MnO<sub>2</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>+CuO, MnO<sub>2</sub>/crisotila ativada e MnO<sub>2</sub>+CuO/crisotila ativada. Os compostos obtidos foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR modelo 16 PC.

## 7.2.c- Oxidação de Benzidrol.

O produto de oxidação do benzidrol (difenil-metanol) é a benzofenona (difenil-cetona).



Estudou-se qualitativa e quantitativamente esta reação, através de análise por espectroscopia no infravermelho. Foi necessário desenvolver um método que utiliza a primeira derivada dos espectros no infravermelho para quantificar o produto.

O método consiste em transformar o eixo de intensidade dos espectros no infravermelho (%T em função da frequência) em unidades de absorbância, e a seguir obter a primeira derivada destes espectros. Mede-se a amplitude de intensidade das bandas localizadas em 1652 e 1448  $\text{cm}^{-1}$ , e calcula-se a razão entre elas (1652/1448). Compara-se estas razões com a curva de calibração.

Para obter a curva de calibração, usaram-se padrões preparados em pastilha de KBr (1,0% de amostra, massa total de 100 mg). Pesaram-se 10 mg de cada mistura (30/70, 50/50 e 70/30 p/p) de benzofenona/benzidrol, e 990 mg de KBr. Triturou-se até homogeneização. A seguir pesou-se 5 frações 100 mg de cada mistura e confeccionou-se as pastilhas para análise em FTIR. Para as amostras puras, que correspondem às proporções 0/100 e 100/0, as pastilhas foram feitas por pesagem direta dos compostos. Para cada proporção foram obtidos 5 espectros, um de cada uma das 5 pastilhas diferentes. Os espectros foram obtidos com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 4 scans e na faixa de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ . As transformações de unidades %T para unidades de absorbância e a primeira derivada dos espectros foram feitas utilizando-se o programa Infra Red Data Manager (IRDM) versão 3.0 da Perkin Elmer.

Irradiaram-se no forno de microondas doméstico, com potência de 520 W por 5 minutos: o benzydrol puro (50 mg) e o álcool em contato com crisotila ativada,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2+\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada e  $\text{MnO}_2+\text{CuO}$ /crisotila ativada (massa total de óxidos de 30 mg). Após a irradiação, extraíram-se os compostos do meio reacional com clorofórmio, filtrou-se a solução em funil de placa de vidro sinterizado, e e adicionou-se ao filtrado sulfato de sódio para secar a água do meio. Filtrou-se a mistura após 24 horas, e a seguir evaporou-se o solvente em rotavapor. Pesou-se a fração sólida obtida. A seguir obteve-se os espectros no infravermelho e dos espectros obteve-se a primeira derivada.

Ensaio com  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada e  $\text{MnO}_2+\text{CuO}$ /crisotila ativada foram realizados para tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 minutos de irradiação no forno de microondas.

## RESULTADOS

O trabalho foi dividido em duas etapas: uma exploratória, visando delimitar campo de aplicação e outra sistemática, visando a obtenção de resultados práticos.

### Ensaio Exploratórios

O objetivo destes ensaios foi o de tentar observar algum tipo de especificidade na interação de crisotila com sistemas químicos diversos. Em todos os ensaios, exceto na imobilização de urease, observou-se uma rápida interação entre o aderido/aderente nas condições experimentais.

#### 1- Biocatalisadores

O crescimento no interesse em síntese de moléculas quirais em forma enantiomericamente pura tem promovido um grande desenvolvimento em biocatálise [87]. A imobilização dos biocatalisadores traz muitas vantagens, como: melhoria na estabilidade das enzimas; fácil remoção do meio reacional; operações contínuas de reação; uso repetido do biocatalisador; melhor controle das reações; fácil isolamento do produto, com alta pureza e rendimento [88-90]. Por outro lado, a atividade catalítica decresce e a imobilização pode requerer equipamento especial [89].

Achando que a crisotila poderia ser um suporte mais inerte que outros e que a imobilização poderia ser feita de modo simples, imobilizamos uma bactéria (*Saccharomyces cerevisiae*) e uma enzima (urease) a título exploratório.

##### 1.1- *Saccharomyces cerevisiae*:

Esta levedura é o fermento de pão, e o seu uso como reagente em síntese tem sido aplicado desde o começo do século.

Dumas em 1874 foi o primeiro a observar a ação de redução do fermento [87]. O *Saccharomyces cerevisiae* tem sido imobilizado em alginato de cálcio, carragenam, poliacrilamida e poliuretana, para uso em reações de redução de compostos orgânicos [91-93]. Em nosso grupo, Parizotto observou que esta levedura era imobilizada sobre crisotila [7], e Sorilha a imobilizou sobre crisotila e montmorilonita para reduzir fenilcetonas [94].

Foram realizados ensaios de imobilização de 0,10 g de *Saccharomyces cerevisiae* sobre 1,00 g de crisotila em meio aquoso. O fermento imobilizado mostrou atividade na fermentação de 100,00 mL de caldo de cana durante seis dias. Através de comparação do índice de refração das frações de destilados de duas alíquotas do caldo fermentado, determinou-se o teor de etanol médio do processo em 8,6% p/v [95-96]. A rigor há formação, além do etanol e CO<sub>2</sub>, de produtos secundários como ácido acético, aldeído acético, isopropanol, etc, que podem estar presentes, acarretando um erro nas medidas do índice de refração [97].

O *Saccharomyces cerevisiae* imobilizado sobre crisotila apresentou atividade biocatalítica inalterada por mais de 45 dias de estocagem a seco e temperatura ambiente, não apresentando putrefação da levedura, ao passo que a levedura livre se putrefaz em dois dias [95-96].

### 1.2- Urease

Vários trabalhos foram apresentados nas últimas décadas, descrevendo processos de imobilização artificial de urease e construção de sensores para determinação de uréia [98-103]. Estes estudos podem ainda servir como modelo para o desenvolvimento de métodos de determinação de outros compostos nitrogenados [101]. Faria [84] descreveu um sistema FIA-condutimétrico que utiliza a

urease imobilizada naturalmente, presente no feijão *Canavalia gladiata*, para determinação de uréia no soro sanguíneo.

Foram realizados ensaios de imobilização de 20,00 mL de uma solução de urease 0,5g/L sobre 0,10 g de crisotila ativada. A enzima imobilizada mostrou atividade biocatalítica na decomposição de duas soluções de uréia, usando-se um tubo de silicone preenchido com urease imobilizada sobre crisotila, adaptado a um sistema FIA-conduítmétrico otimizado por Faria [84].

A Figura 9 mostra os sinais registrados na determinação de uréia, em triplicata, para injeções de 50µL de soluções de uréia de 5,0 e 10,0 g/L,

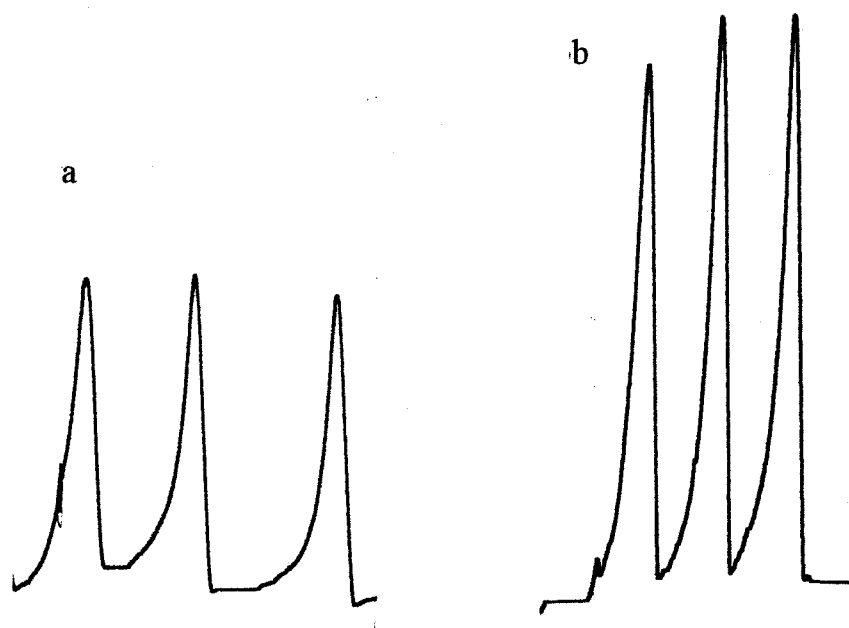


Figura 9. Sinais do FIA-conduítmétrico, em triplicata, de 50 µL das soluções de uréia (a) 5,0 g/L e (b) 10 g/L que passaram pelo reator (diâmetro de 2 mm e comprimento de 25 mm) preenchido com urease aderida sobre crisotila.

Pode-se observar que as alturas dos picos são proporcionais às concentrações injetadas.

## 2- Compostos Inorgânicos

Compostos inorgânicos imobilizados sobre diversos suportes são utilizados na área de catálise.

### 2.1- Ouro coloidal

Haruta e colaboradores [104-106] estudaram a oxidação catalítica de monóxido de carbono por ouro coloidal imobilizado sobre hidróxido de magnésio, ou sobre óxidos de ferro, cobalto ou níquel. Hannilla e Hallman [107] imobilizaram ouro coloidal sobre a superfície de crisotila, que é composta de  $Mg(OH)_2$ , obtendo 25% de cobertura das fibras, através de isoterma de adesão a pH 5,3.

Este ensaio então visou aderir partículas de ouro coloidal sobre crisotila, aliando as propriedades de ambos os materiais para uso em catálise, e por que não, na confecção de tecidos condutores de eletricidade.

Na interação de crisotila ativada (cor branca) com a suspensão de ouro coloidal (coloração rósea), observou-se que crisotila adsorve imediatamente o ouro, adquirindo uma cor rosada.

### 2.2- Óxidos Metálicos

Dois óxidos foram ensaiados,  $MnO_2$  e  $Sb_2O_3$ .

O óxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) em combinação com hidrocarbonetos halogenados é extensamente usado como sistema retardante de chama em formulações de polímeros, tendo um efeito sinérgico entre os dois componentes [108]. Por outro lado, crisotila possui boas propriedades ignífugas e algumas evidências indicam que o  $Mg(OH)_2$  presente na sua superfície, pode atuar sinergicamente com  $Sb_2O_3$ . Em nosso grupo Bianchini [109], utilizou crisotila e  $Sb_2O_3$ /crisotila em formulações a base de borracha natural, observando que não ocorre propagação de chama.

O  $\text{MnO}_2$  ocorre naturalmente em várias formas de minérios, cujas diferenças estão nas suas estruturas mineralógicas. As principais formas são: critomelano ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ), pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), ramsdelita ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) e birnessita ( $\delta\text{-MnO}_2$ ). Além destes óxidos, existe uma grande variedade de óxidos de manganês que possuem fórmula  $\text{MnO}_x$  ( $1,5 < x < 2$ ), e que são catalisadores ativos. A alta atividade do dióxido de manganês como catalisador para oxidação de CO a  $\text{CO}_2$  é bem conhecida, assim como para os outros óxidos não estequiométricos [40, 43, 47].

Foi ensaiada a adesão de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila apenas jateada e ativada, variando a proporção peso em peso. A TABELA I. apresenta os resultados obtidos.

TABELA I: Dados referentes aos ensaios de adesão de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  em suspensão, a  $25^\circ\text{C}$  sobre crisotila 5RL jateada e ativada para várias proporções de óxido:crisotila

| Óxido                   | Proporção<br>m/m | g Óxido aderido<br>g de crisotila |         |
|-------------------------|------------------|-----------------------------------|---------|
|                         |                  | Jateada                           | Ativada |
| $\text{MnO}_2$          | 1:3              | 0,110                             | 0,186   |
|                         | 1:2              | 0,283                             | 0,302   |
|                         | 1:1              | 0,412                             | 0,663   |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | 1:3              | 0,216                             | 0,230   |
|                         | 1:2              | 0,344                             | 0,358   |
|                         | 1:1              | 0,495                             | 0,643   |

Pode-se notar que houve uma quantidade maior de óxidos aderida sobre crisotila ativada, em relação à jateada.

A estabilidade mecânica dos óxidos aderidos sobre crisotila ativada foi testada por peneiramento. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.

TABELA II :Dados referentes aos ensaios de estabilidade mecânica de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aderidos sobre crisotila ativada, utilizando uma série de peneiras Tyler 32, 42, 100 e 250, além do fundo, em peneirador vibratório na intensidade máxima por 10 minutos.

|           | $\text{MnO}_2$ +crisotila<br>(g) | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ +crisotila<br>(g) |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------------------|
| Peneira   | 2,797                            | 2,721                                     |
| Tyler 32  | 2,759                            | 2,702                                     |
| Tyler 42  | 0,004                            | 0,003                                     |
| Tyler 100 | 0,003                            | 0,003                                     |
| Tyler 250 | 0,001                            | 0,002                                     |
| Fundo     | 0,011                            | -----                                     |
| Perda (%) | 1,4                              | 0,7                                       |

Vê-se que crisotila ativada com os óxidos de manganês e antimônio aderidos reteve 98,5 e 99,0%, respectivamente, da massa inicial após o peneiramento, mostrando uma alta estabilidade mecânica. Não foram realizados ensaios de estabilidade mecânica com os óxidos aderidos sobre crisotila jateada.

Para se ter uma avaliação da estabilidade em suspensão, ensaiou-se a desaglomeração de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila ativada frente a um campo de ultra-som (25 kHz). Amostras de  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada 1,1:1,0 g/g foram sonicadas sobre peneira para diferentes tempos de exposição ao ultra-som. A Figura 10 mostra a porcentagem de  $\text{MnO}_2$  retido em função do tempo de exposição ao ultra-som.

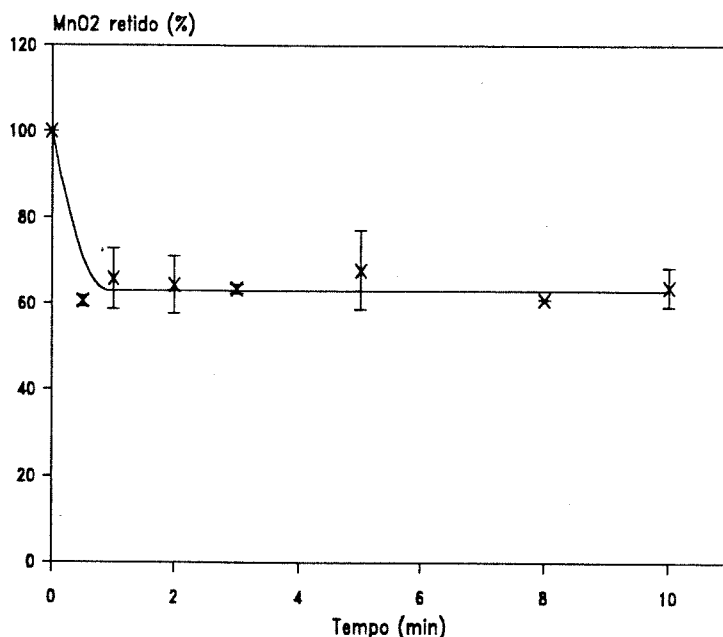


Figura 10. Teor de  $\text{MnO}_2$  aderido sobre crisotila ativada em função do tempo de exposição ao ultra som (25 kHz), em duplicata.

Observa-se que houve uma dessorção de 38%, em média, das partículas do óxido.

Este resultado indica que as partículas que permanecem aderidas apresentam uma energia de interação com crisotila ativada maior que a energia emitida pelo ultra-som (19 kJ).

#### Ensaio Sistemáticos de $\text{MnO}_2$ Aderido sobre Crisotila.

O  $\text{MnO}_2$  é bem conhecido por suas propriedades catalíticas em síntese orgânica [46-47], e crisotila já foi usada como suporte de catalisadores em oxidações de hidrocarbonetos e hidrogenação de olefinas [35-39]. Desta forma decidiu-se estudar o sistema  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada.

### 1- Interação de $\text{MnO}_2$ e Crisotila ativada

Foram realizados ensaios de interação de  $\text{MnO}_2$  e crisotila ativada, avaliando o efeito de massa de  $\text{MnO}_2$ , massa de crisotila ativada e efeito de temperatura, para tentar descrever a sua natureza, e até estimar a sua intensidade.

#### 1.1- Efeito das Massas de $\text{MnO}_2$ e de Crisotila ativada.

Foi estudada a velocidade de adesão de  $\text{MnO}_2$  a crisotila ativada (0,2000 g), em função da massa de  $\text{MnO}_2$  inicialmente presente em uma suspensão aquosa de  $\text{MnO}_2$ , a 25°C, com força iônica constante. Os resultados obtidos encontram-se reunidos na Figura 11.

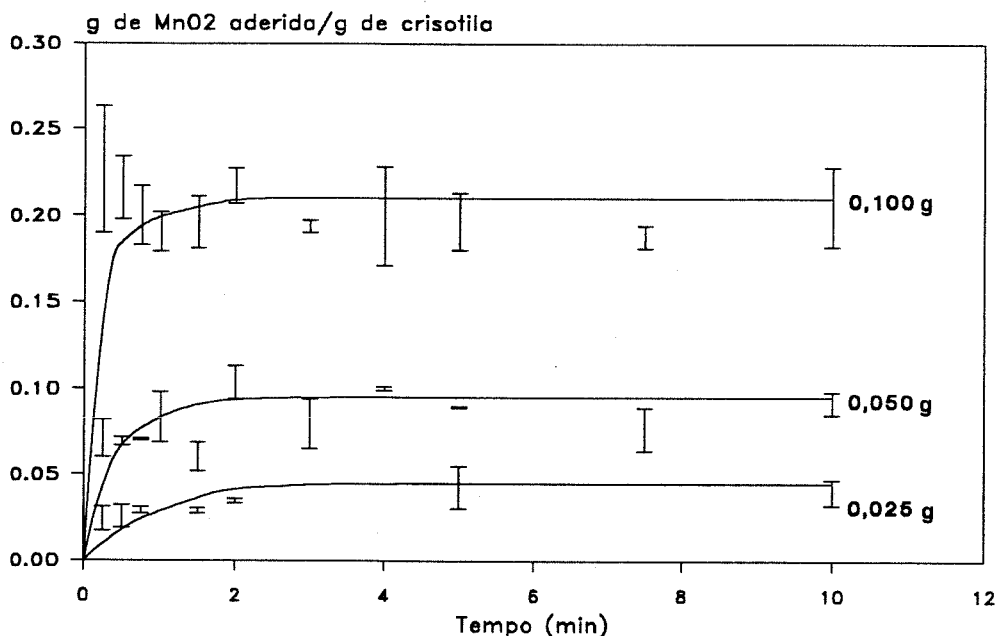


Figura 11. Adesão de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila ativada em função do tempo, em triplicata; T=25 °C; pH 5,90; I=1,0x10<sup>-2</sup> M; V=25 mL; massa de crisotila ativada 0,200 g; com agitação; massa  $\text{MnO}_2$  inicial: 0,025 g; 0,050 g; 0,100g.

As curvas da Figura 11, mostram que a interação entre  $\text{MnO}_2$  e crisotila ativada é rápida. Observe-se que é atingido um estado estacionário após 2 minutos de contato entre os materiais.

A quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderida sobre crisotila ativada é proporcional à quantidade inicial do óxido, como mostra a Figura 12.

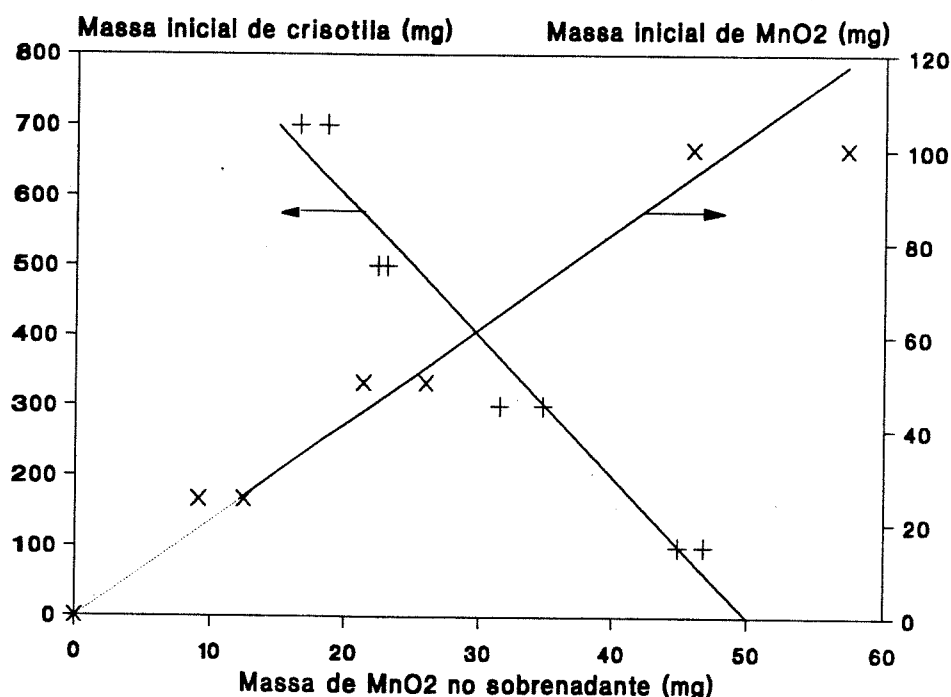


Figura 12. Quantidade de dióxido de manganês aderido sobre crisotila ativada após 10 minutos de agitação a 25°C, pH 5,9, volume total 25 mL,  $[\text{KNO}_3]=0,010$  M, em função (X) da massa inicial do óxido com massa de crisotila constante (200,0 mg), (+) da massa de crisotila ativada com massa de  $\text{MnO}_2$  constante (50,0 mg)

A quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderida sobre crisotila ativada é proporcional à quantidade de crisotila inicial, como mostra a Figura 12. Assim uma proporção  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada constante de até 700 mg de crisotila ativada em 25 mL de solução pode ser utilizada para estudar a interação. Este comportamento indica que o processo pode ser estudado como adsorção clássica [110].

### 1.2- Efeito da Temperatura.

Estudou-se o efeito da temperatura na quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderido sobre crisotila ativada. A Figura 13 mostra as isotermas obtidas para as temperaturas de 0, 10, 25 e 50°C.

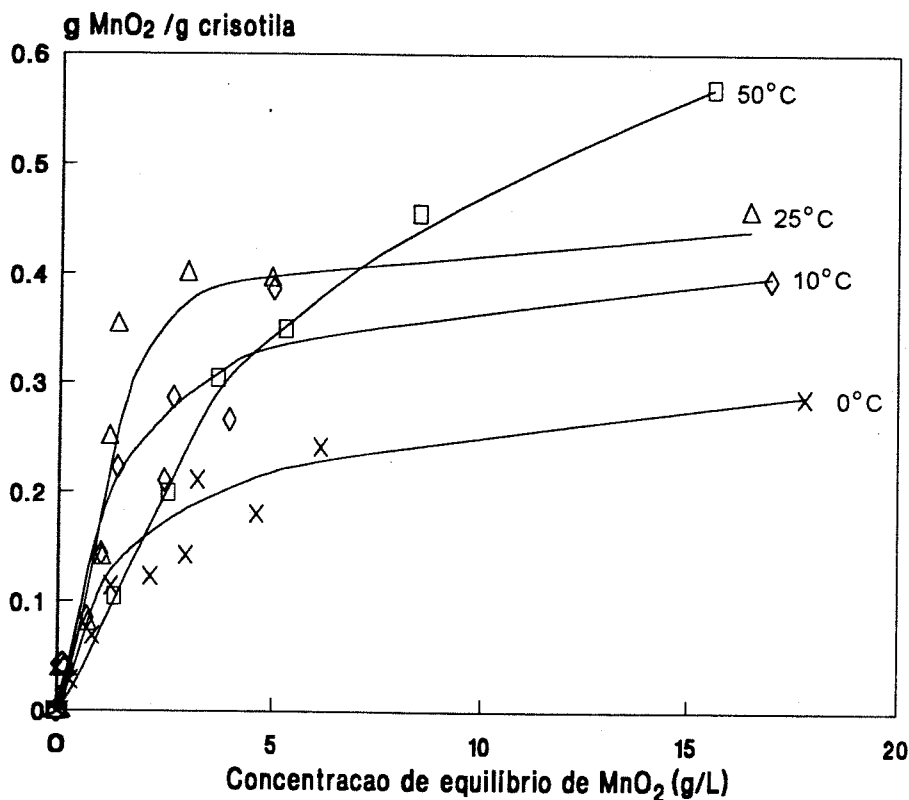


Figura 13. Isotermas de Adesão de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila ativada, em triplicata, pH 5,90;  $[\text{KNO}_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $V=25,00\text{mL}$ ; com agitação por 4 minutos, massa de crisotila ativada 0,200g; nas temperaturas de (X) 0 °C; (◊) 10 °C; (Δ) 25 °C; (□) 50 °C.

Verifica-se que a quantidade de  $\text{MnO}_2$  aderido aumenta a medida que aumenta a temperatura.

As isotermas apresentadas na Figura 13, têm um perfil semelhante ao descrito por Langmuir. Apesar de que este modelo descreve a adsorção de gases sobre sólidos, é extensamente usado

para descrever a interação de sistemas particulados [82, 111-116], e foi utilizado para a linearização das isotermas através da equação

$$\frac{C_{eq.}}{\chi} = \frac{C_{eq.}}{N_m} + \frac{1}{k.N_m} \quad (17)$$

onde  $C_{eq.}$  é a concentração de equilíbrio de  $MnO_2$  (moles de partículas/litro);  $\chi$  é a quantidade de óxido aderida por grama de crisotila ativada (moles de partículas de  $MnO_2$ /grama de crisotila ativada);  $N_m$  é a quantidade máxima de partículas de  $MnO_2$  aderidas sobre a superfície de crisotila ativada; e  $k$  é a constante aparente de equilíbrio do processo.

Considerando que as partículas de dióxido de manganês têm geometria esférica e que o diâmetro destas varia de 38 a 45  $\mu m$ , estimou-se o volume médio de uma partícula,  $\bar{V}_p$ , em  $4,68 \times 10^{-15} m^3$ . Define-se como mol de partículas,  $6,023 \times 10^{23}$  partículas de volume  $\bar{V}_p$ .

A Figura 14 mostra as isotermas linearizadas, e a partir delas determinou-se os parâmetros da equação 13, relacionados na Tabela III.

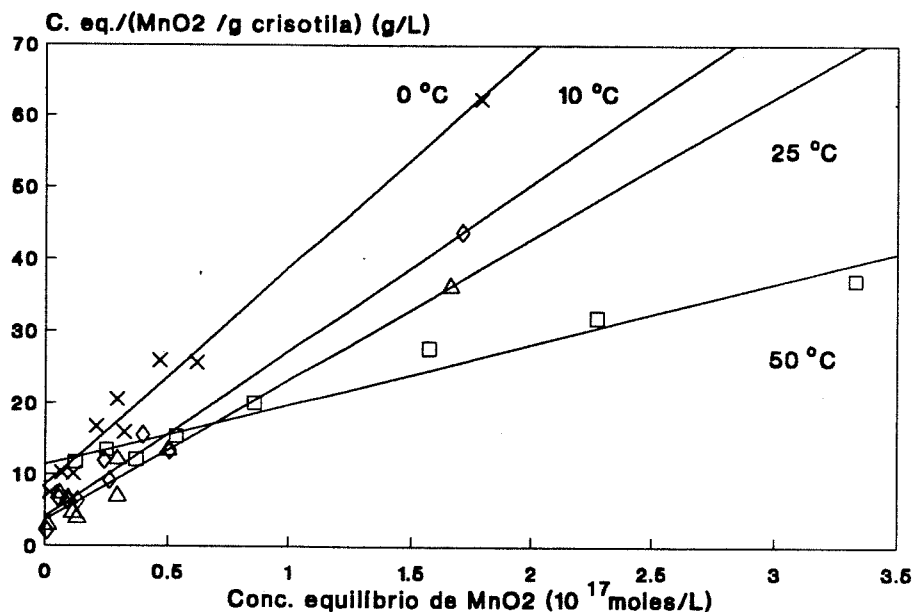


Figura 14. Isotermas de adesão de dióxido de manganês sobre crisotila ativada, linearizadas segundo Langmuir, para as temperaturas de (X) 0 °C; (◇) 10 °C; (Δ) 25 °C; (□) 50 °C.

TABELA III. Parâmetros de linearização das isotermas de adesão de MnO<sub>2</sub> sobre crisotila ativada para cada temperatura.

| T (°C) | 1/ Nm.10 <sup>-17</sup> | 1/k.Nm | ln k         |
|--------|-------------------------|--------|--------------|
| 0      | 3,70                    | 7,255  | 38,47 ± 0,57 |
| 10     | 3,03                    | 3,092  | 39,12 ± 0,69 |
| 25     | 2,00                    | 3,636  | 38,54 ± 1,22 |
| 50     | 1,14                    | 9,500  | 36,99 ± 0,34 |

Através da equação de Clausius-Clapeyron, podemos relacionar  $\ln k$  (Tabela III) com a temperatura absoluta

$$\partial \ln k = \frac{-E_{\text{interação}}}{R} \times \partial \frac{1}{T} \quad (18)$$

onde  $E_{\text{interação}}$  é a energia de interação;  $R$  é a Constante Universal dos Gases; e  $T$  é a temperatura absoluta.

A Figura 15 mostra a variação de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura absoluta.

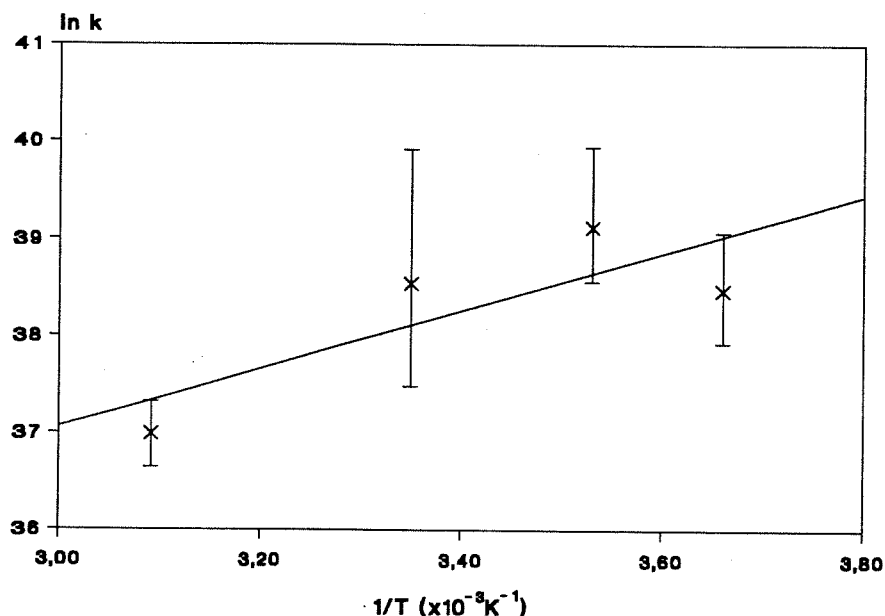


Figura 15. Variação da constante de equilíbrio aparente para adesão de  $\text{MnO}_2$  sobre crisotila, em função do inverso da temperatura absoluta.

Através do coeficiente angular da reta, estimou-se o valor da energia aparente de interação,  $E_{\text{interação}}$ , de  $-24,8 (\pm 10,6 \text{ kJ/mol de partículas}^{-1})$ , indicando que o processo é ligeiramente exotérmico.

## 2 Adesão Simultânea de $\text{MnO}_2$ e $\text{CuO}$ sobre Crisotila ativada

O sistema  $\text{MnO}_2\cdot\text{CuO}$ , conhecido como HOPCALITE, forma um catalisador misto muito efetivo na oxidação de CO. Este catalisador é obtido por oxidação simultânea de nitratos de Mn(II) e Cu(II), e tem sido extensamente pesquisado quanto à sua composição, preparação e atividade catalítica [48]. Neste trabalho, não foi obtido este sistema, mas fez-se a mistura mecânica dos óxidos afim de verificar a atividade catalítica na presença de crisotila ativada.

Estudou-se a adesão simultânea de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CuO}$  sobre crisotila ativada. Para tanto, em suspensões contendo misturas dos óxidos nas proporções de 40:60, 50:50 e 60:40, foi imersa em uma suspensão de crisotila ativada sob agitação e temperatura de 25 °C. A TABELA IV apresenta os resultados obtidos.

TABELA IV: Dados referentes à adesão simultânea de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CuO}$  sobre crisotila ativada (0,200g) em suspensão, a 25°C, em triplicata, variando a proporção inicial dos óxidos

| Proporção<br>$\text{MnO}_2\text{:CuO}$ | $\text{MnO}_2$ (g)<br>Inicial | $\text{CuO}$<br>(g)<br>Inicial | $\text{MnO}_2$ (g)<br>aderido | $\text{CuO}$ (g)<br>aderido | % $\text{MnO}_2$<br>aderido | % $\text{CuO}$<br>aderido | g Óxidos/<br>g crisotila |
|----------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 40:60                                  | 0,080                         | 0,121                          | 0,0028                        | 0,0054                      | 34,2                        | 65,8                      | 0,193                    |
|                                        | 0,080                         | 0,125                          | 0,0040                        | 0,0056                      | 41,7                        | 58,3                      | 0,236                    |
|                                        | 0,080                         | 0,120                          | 0,0040                        | 0,0060                      | 40,0                        | 60,0                      | 0,251                    |
| 50:50                                  | 0,101                         | 0,100                          | 0,0052                        | 0,0044                      | 54,6                        | 45,8                      | 0,239                    |
|                                        | 0,100                         | 0,102                          | 0,0037                        | 0,0032                      | 53,6                        | 46,4                      | 0,161                    |
|                                        | 0,100                         | 0,102                          | 0,0056                        | 0,0044                      | 51,1                        | 48,9                      | 0,220                    |
| 60:40                                  | 0,120                         | 0,080                          | 0,0072                        | 0,0032                      | 69,2                        | 30,8                      | 0,261                    |
|                                        | 0,120                         | 0,090                          | 0,0075                        | 0,0052                      | 69,1                        | 40,9                      | 0,241                    |
|                                        | 0,120                         | 0,080                          | 0,0059                        | 0,0036                      | 62,1                        | 37,9                      | 0,235                    |

Observa-se que a quantidade de cada óxido aderido sobre crisotila ativada depende da razão inicial na mistura, e que a quantidade total de óxido aderida por grama de crisotila independe desta proporção inicial, mostrando que a interação é inespecífica.

### 3- Atividade Catalítica dos Óxidos Aderidos sobre Crisotila ativada

Estes ensaios foram divididos em duas partes:

- Decomposição de água oxigenada, que é um método clássico para caracterizar a atividade de catalisadores a base de óxidos metálicos [40, 44, 117-119].
- Reações de oxidação de compostos orgânicos, pelo interesse que o dióxido de manganês tem para uso em rotas de síntese [46-47].

#### 3.1- Decomposição de Água Oxigenada.

A decomposição de água oxigenada foi estudada utilizando-se  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada e  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ /crisotila ativada. A Figura 16 mostra as curvas representativas da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{MnO}_2$  puro e  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada com diferentes quantidades do óxido aderidas.

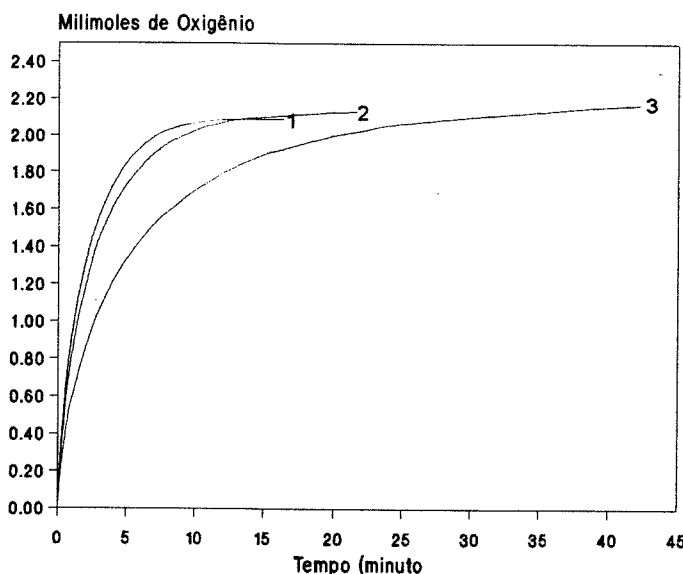


Figura 16. Curvas de decomposição de água oxigenada (0,46 M),  $T=25^\circ\text{C}$  para os sistemas (1)  $\text{MnO}_2$  puro, (2)  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada (0,2 g/g), (3)  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada (0,4 g/g).

Observa-se que todas as curvas alcançam a mesma quantidade de moles de oxigênio liberado, mas em tempos diferentes, indicando que as velocidades de decomposição são maiores quando o óxido está aderido sobre crisotila ativada.

A Figura 17 mostra as curvas obtidas usando  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ /crisotila ativada.

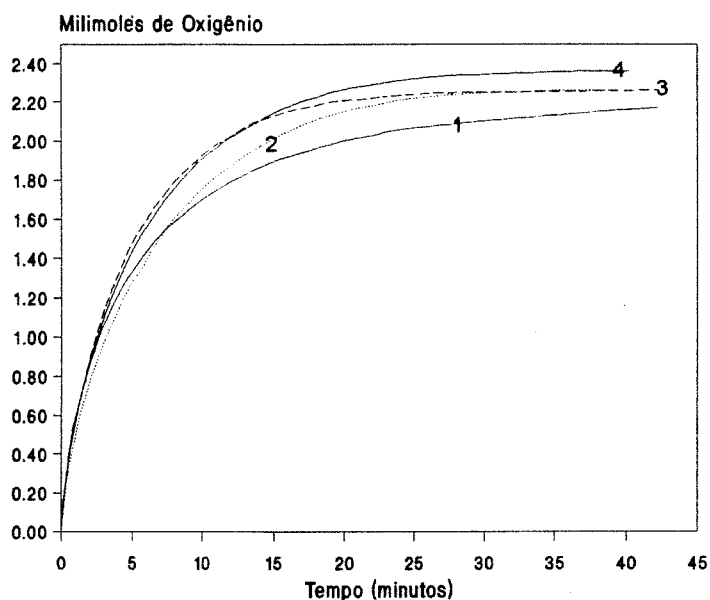


Figura 17. Curvas representativas de decomposição de água oxigenada (0,46 M), a  $T=25^{\circ}\text{C}$ , para os sistemas (1)  $\text{MnO}_2$  puro; (2)  $\text{MnO}_2$ .CuO/crisotila ativada (40:60); (3)  $\text{MnO}_2$ .CuO/crisotila ativada (50:50); (4)  $\text{MnO}_2$ .CuO/crisotila ativada (60:40).

Observa-se que as curvas não variam significativamente em relação à reação efetuada com  $\text{MnO}_2$  puro.

A decomposição de água oxigenada não ocorreu quando utilizou-se crisotila ativada pura, CuO puro ou aderido sobre crisotila ativada.

A atividade de meia vida do catalisador foi definida como a quantidade de  $\text{O}_2$  formado (milimoles), dividido pelo tempo de meia vida ( $t_{50\%}$ ), pela concentração inicial da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (M) e pela massa

do catalisador. Foram consideradas três hipóteses como massa de catalisador: 1) massa de  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ , 2) massa de  $\text{MnO}_2$  e 3) massa de  $\text{MnO}_2 + \text{crisotila}$  ativada. A TABELA V apresenta os resultados dos cálculos da atividade para cada hipótese considerada.

TABELA V: Dados referentes às atividades da reação de decomposição de água oxigenada calculados a partir da quantidade de moles de oxigênio produzido, tempo de meia vida; concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial e massa de catalisador, para os sistemas,  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada (0,20 g/g);  $\text{MnO}_2/\text{crisotila}$  ativada (0,40 g/g);  $\text{MnO}_2.\text{CuO}(60:40)/\text{crisotila}$  ativada (0,20 g/g);  $\text{MnO}_2.\text{CuO}(50:50)/\text{crisotila}$  ativada (0,20 g/g);  $\text{MnO}_2.\text{CuO}(40:60)/\text{crisotila}$  ativada (0,20 g/g);

| MnO <sub>2</sub><br>mg | CuO<br>mg | Crisot<br>mg | t 1/2<br>(s) | MnO <sub>2</sub><br>crisot<br>(g/g) | Atividade média * |               |                 |
|------------------------|-----------|--------------|--------------|-------------------------------------|-------------------|---------------|-----------------|
|                        |           |              |              |                                     | I                 | II            | III             |
| 5                      | 0         | 0            | 215          | ----                                | $2,5 \pm 0,3$     | $2,5 \pm 0,3$ | -----           |
|                        |           |              | 208          | ----                                |                   |               |                 |
|                        |           |              | 170          | ----                                |                   |               |                 |
| 5                      | 0         | 12           | 91           | 0,416                               | $3,9 \pm 0,5$     | $3,9 \pm 0,5$ | $1,53 \pm 0,06$ |
|                        |           |              | 100          |                                     |                   |               |                 |
|                        |           |              | 101          |                                     |                   |               |                 |
| 5                      | 0         | 20           | 115          | 0,200                               | $3,9 \pm 0,5$     | $3,9 \pm 0,5$ | $0,67 \pm 0,06$ |
|                        |           |              | 129          |                                     |                   |               |                 |
|                        |           |              | 146          |                                     |                   |               |                 |
| 3                      | 2         | 20           | 199          | 0,120                               | $2,4 \pm 0,5$     | $4,1 \pm 0,9$ | $0,43 \pm 0,12$ |
|                        |           |              | 260          |                                     |                   |               |                 |
|                        |           |              | 171          |                                     |                   |               |                 |
| 2,5                    | 2,5       | 20           | 190          | 0,100                               | $2,3 \pm 0,3$     | $4,6 \pm 0,6$ | $0,43 \pm 0,06$ |
|                        |           |              | 229          |                                     |                   |               |                 |
|                        |           |              | 242          |                                     |                   |               |                 |
| 2                      | 3         | 20           | 246          | 0,080                               | $1,9 \pm 0,1$     | $4,8 \pm 0,4$ | $0,35 \pm 0,07$ |
|                        |           |              | 277          |                                     |                   |               |                 |

\* - m moles  $\text{O}_2$ / (g catalisador. t 1/2 .  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial

Massa de catalisador: I- massa total dos óxidos ( $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ ).

II- massa de  $\text{MnO}_2$ .

III- massa de  $\text{MnO}_2$  + massa de crisotila ativada.

Observa-se que a atividade do  $\text{MnO}_2$  aderido sobre crisotila ativada é maior que o óxido livre.

Nota-se que a atividade calculada em função da soma das massa dos óxidos aumenta a medida que saturamos a crisotila com  $\text{MnO}_2$ . Por outro lado, o  $\text{CuO}$  livre e aderido não mostrou nenhuma atividade. Isto é observado ao analisar a atividade calculada em função apenas da quantidade de dióxido de manganês aderido, a qual não varia ao comparar-se os sistemas contendo crisotila ativada em função da razão de  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada, mas todos estes têm atividade maior que o óxido livre.

Ao analisar a atividade calculada em função da soma das massa de  $\text{MnO}_2$  e crisotila ativada, nota-se que esta aumenta com a razão de  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada, indicando que a crisotila ativada atua sinergicamente com o dióxido de manganês aderido na decomposição de água oxigenada.

### 3.2 Reações de Oxidação de Álcoois em Forno de Microondas Doméstico sem Solvente.

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na utilização de aquecimento através de microondas em reações químicas [120] ("MORE chemistry": Microwave Oven-induced Reaction Enhancement). O uso desta condição de reação não convencional revelou algumas vantagens: 1) redução na degradação térmica, 2) maior seletividade, e 3) algumas reações, especialmente sob condições heterogêneas, são significativamente aceleradas, quando comparadas às reações com aquecimento convencional [52].

No entanto, os primeiros procedimentos utilizando MORE, eram seriamente limitados. Usavam-se solventes em recipientes de reação fechados, ocorrendo aumento excessivo de temperatura e, como consequência das altas pressões, explosões no interior do forno de microondas aconteceram. Esta limitação é eliminada processando a reação com catalisadores suportados sobre materiais inorgânicos e na ausência de solvente [60-71].

### 3.2.a- Oxidação de Álcool Piperonílico

Na oxidação do álcool piperonílico obtém-se o piperanal, conhecido como Heliotropina, que é encontrada como componente minoritário de numerosos óleos essenciais naturais. A sua produção sintética mundial é de centenas de toneladas/mês, e é usada na composição de fragâncias, e os seus derivados em formulações de inseticidas [121-122]. Na Figura 18 são mostrados espectros no infravermelho da literatura [123] de (a) álcool piperonílico, (b) aldeído piperonílico e (c) ácido piperonílico, os quais foram utilizados para determinar qualitativamente os produtos da reação.

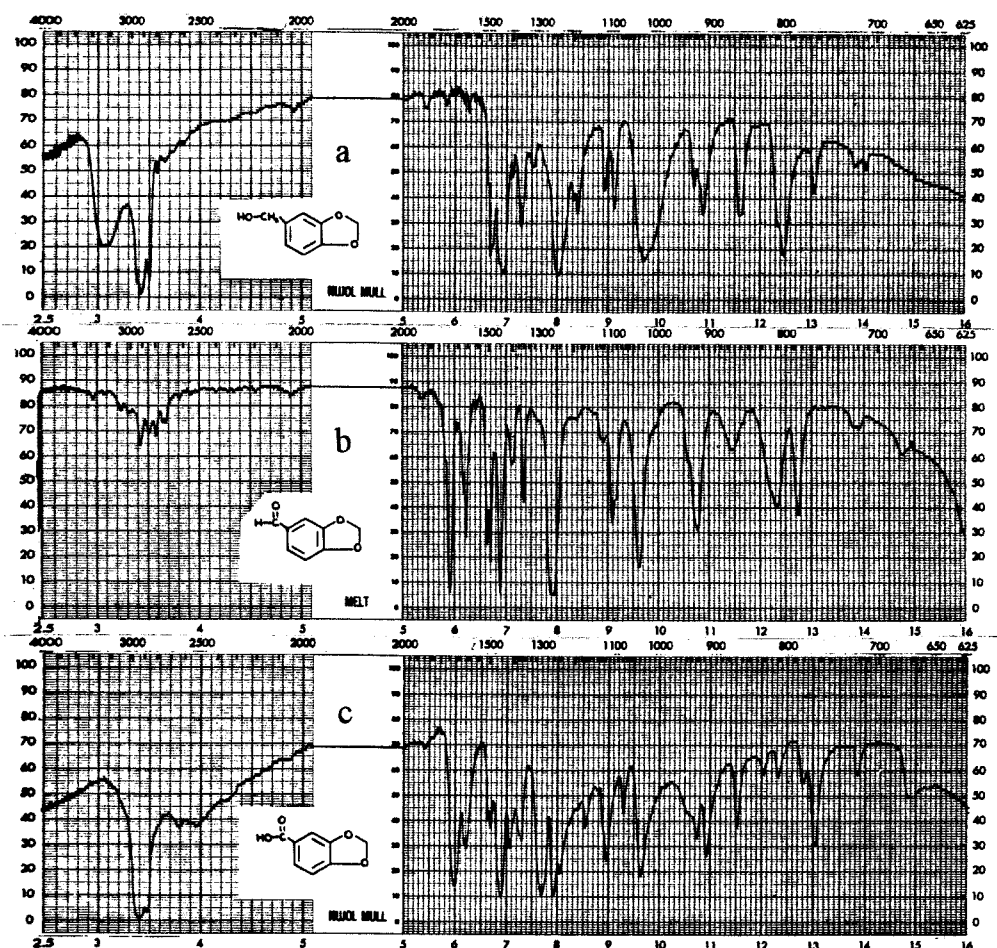


Figura 18. Espectros no infravermelho de (a) álcool piperonílico, (b) aldeído piperonílico, (c) ácido piperonílico [The Aldrich Library of Infrared Spectra].

Foram ensaiadas, qualitativamente, oxidações de álcool piperonílico em forno de microondas doméstico com potência de 520 W por 5 minutos. Em todos os casos houve fusão do álcool.

A Figura 19 mostra espectros no infravermelho do (a) álcool puro, (b) do álcool puro após irradiação, (c) em contato com crisotila ativada pura e (d) em contato com CuO puro após irradiação, seguido de extração.

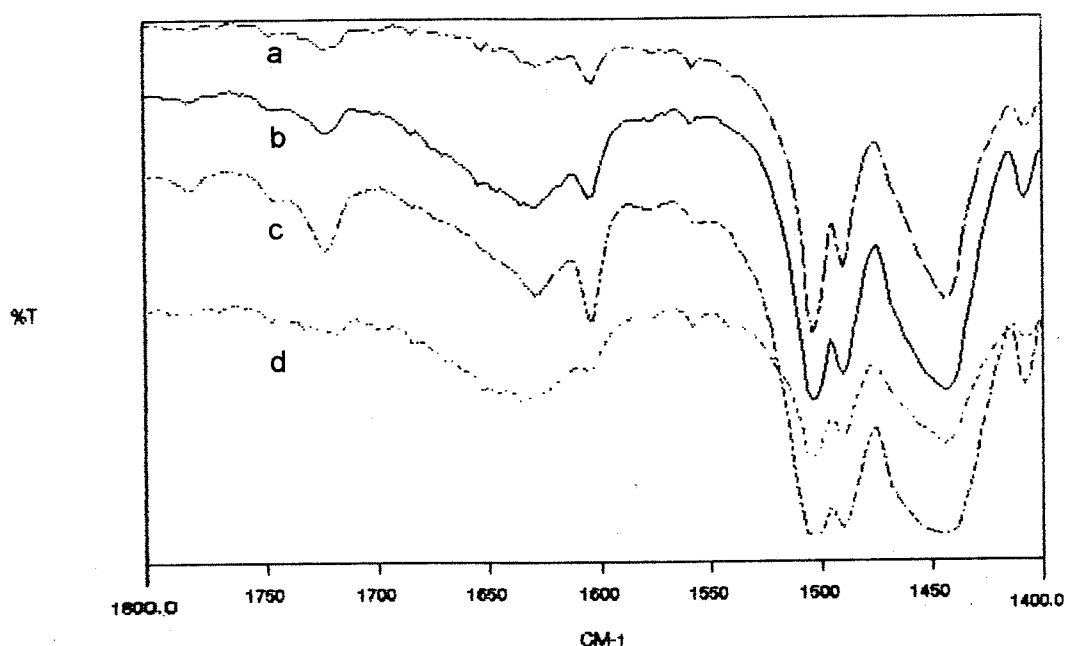


Figura 19. Espectros no infravermelho dos produtos de reação de álcool piperonílico em forno de microondas com potência de 520 W por 5 minutos, (a) álcool piperonílico sem exposição; (b) álcool piperonílico puro após exposição; (c) álcool piperonílico sobre crisotila ativada após exposição; (d) sobre CuO após exposição.

Observa-se que não houve oxidação do álcool, uma vez que cada espectro mantém um perfil igual ao espectro no infravermelho do padrão (a).

Na Figura 20 são mostrados os espectros no infravermelho do álcool em contato com (a)  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada, (b)  $\text{MnO}_2$  puro, (c)  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$  (1:1)/crisotila ativada, e (d)  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$  (1:1), onde observa-se o aparecimento de uma banda em  $1680\text{ cm}^{-1}$  correspondente à carbonila de aldeído.

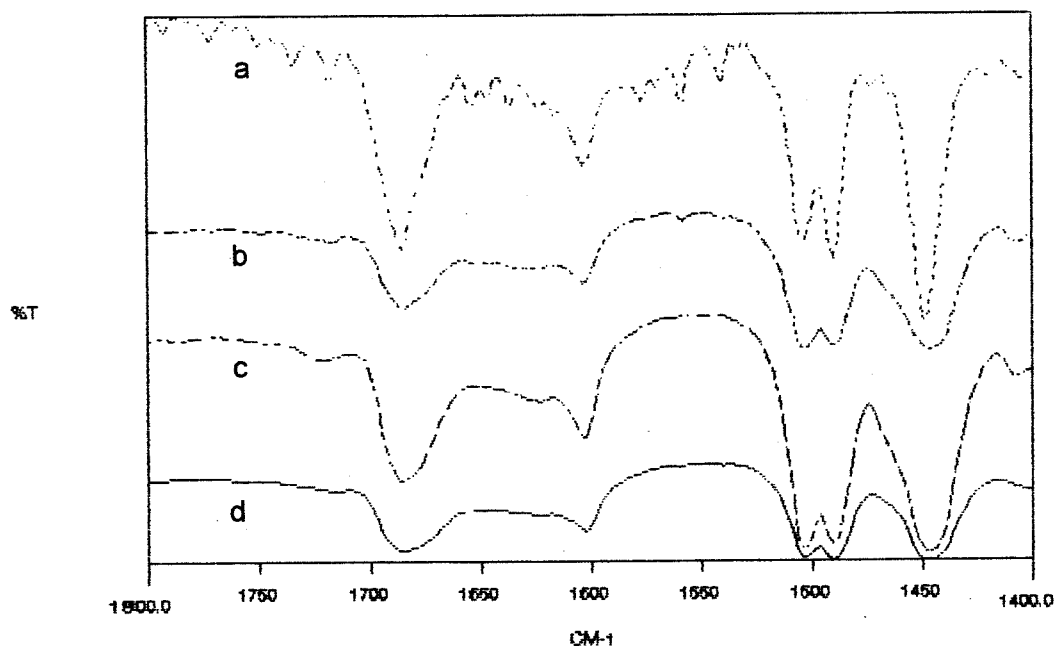


Figura 20. Espectros no infravermelho dos produtos de reação de álcool piperonílico em forno de microondas com potência de 520 W por 5 minutos, (a) sobre  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada; (b) sobre  $\text{MnO}_2$ ; (c) sobre  $\text{MnO}_2.\text{CuO}$ /crisotila ativada; (d) sobre  $\text{MnO}_2.\text{CuO}$ .

Nota-se que a reação se processa em contato com sistemas contendo  $\text{MnO}_2$ , com maior conversão para o  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada.

### 3.2.b- Oxidação de Benzidrol

A benzofenona, produto da oxidação do benzidrol, também tem produção de centenas de toneladas/mês. O seu maior uso é na cura de resinas fotocuráveis por radiação ultra-violeta, e na fotodegradação de poliolefinas. É usado ainda, como intermediário de compostos farmacêuticos e na agricultura [121-122].

Neste grupo de ensaios foi utilizada espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, para análise quantitativa. Através dos espectros de benzidrol e benzofenona puros, amostras autênticas, e de misturas destes compostos, observou-se que as bandas em que as intensidades variavam significativamente com a concentração, localizavam-se em  $3400$  e  $1652\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos estiramentos O-H do álcool e C=O da cetona, respectivamente. A banda localizada em  $1448\text{ cm}^{-1}$ , mantinha sua intensidade constante (Figura 21)

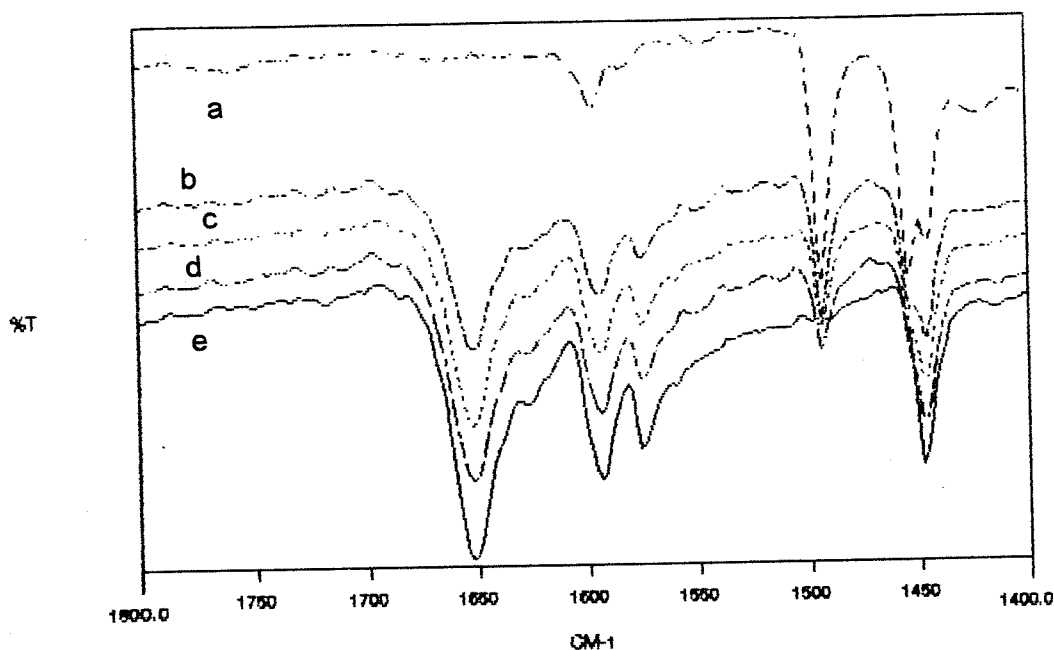


Figura 21. Espectros no infravermelho de (a) benzidrol puro; (b) benzidrol/benzofenona 30/70; (c) benzidrol/benzofenona 50/50; (d) benzidrol/benzofenona 70/30; e (e) benzofenona pura.

Após vários tratamentos de dados, escolheu-se monitorar o teor dos componentes, resultantes da reação de oxidação, através da variação da razão das amplitudes da primeira derivada das bandas 1652 e 1448  $\text{cm}^{-1}$ , dos espectros com o eixo da intensidade em unidades de absorbância, pois apresentou o menor desvio padrão entre os dados.

A Figura 22 mostra a primeira derivada da banda 1652  $\text{cm}^{-1}$ , dos padrões.

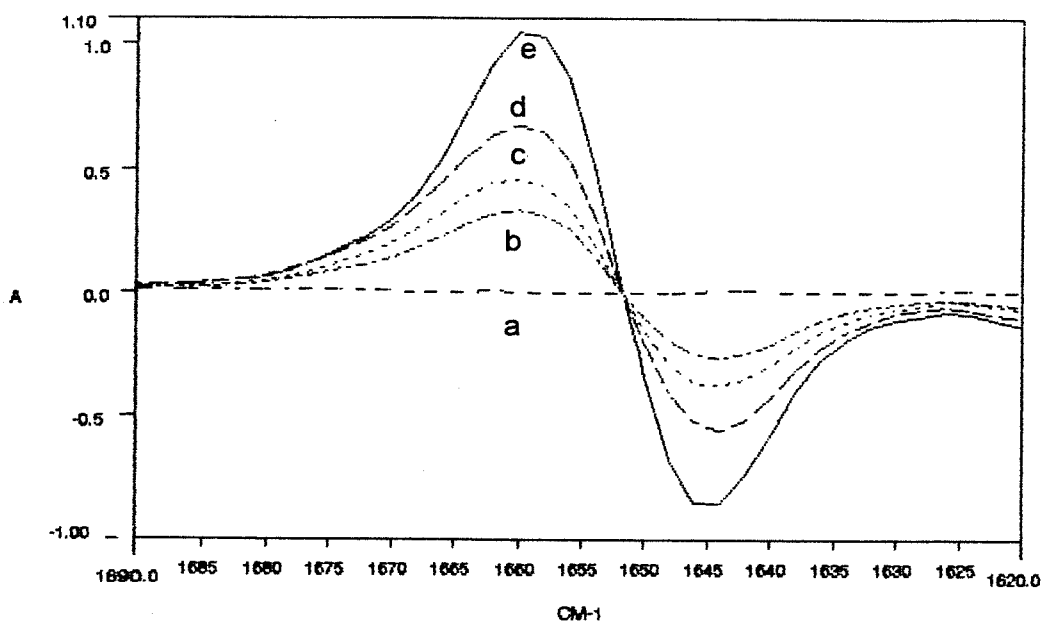


Figura 22. Primeira derivada da banda 1652  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho dos padrões de (a) benzidrol puro; (b) benzidrol/benzofenona 30/70; (c) benzidrol/benzofenona 50/50; (d) benzidrol/benzofenona 70/30; (e) benzofenona pura.

Observa-se que a amplitude da banda é proporcional à concentração da benzofenona, ou inversamente proporcional à concentração de benzidrol.

Escolheu-se a razão entre a primeira derivada das bandas para o acompanhamento das reações, devido à constância na intensidade da banda em  $1448\text{ cm}^{-1}$ , e assim usa-la como padrão interno.

Na Figura 23 é apresentada a curva de calibração para o monitoramento do teor de benzofenona.

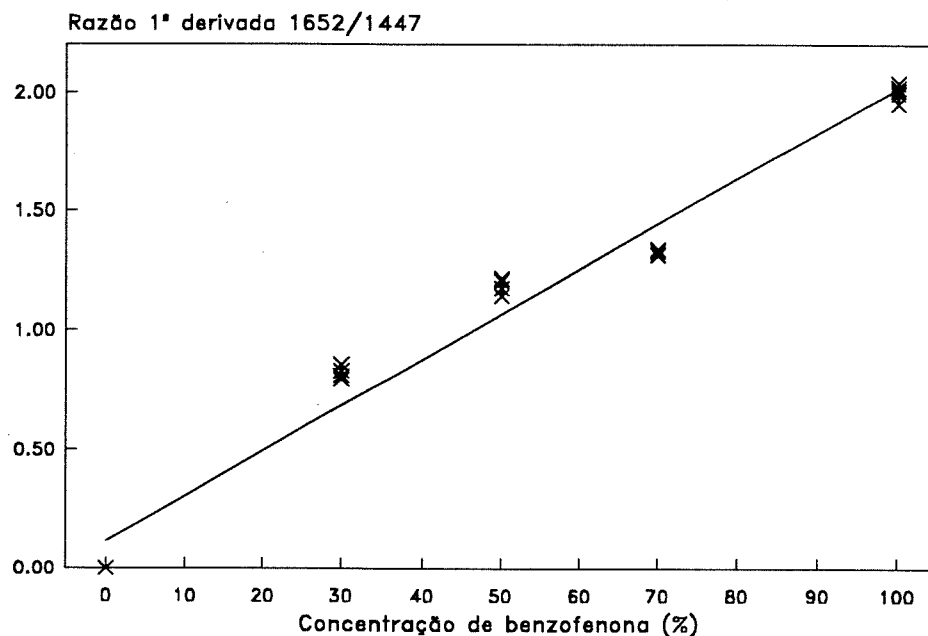


Figura 23. Curva padrão da razão das amplitudes das bandas da primeira derivada dos espectros no infravermelho em  $1652$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$  em função da concentração de benzofenona, obtida a partir de amostras autênticas de benzidrol/benzofenona de pureza analítica.

Pode-se observar que os desvios entre os pontos de uma mesma concentração são pequenos. A linearização fornece um coeficiente de correlação de 0,9851, mostrando que a curva é linear em toda a faixa de trabalho.

### Ensaio Qualitativos

Foram ensaiadas, qualitativamente, oxidações de benzidrol em forno de microondas doméstico com potência de 520 W por 5 minutos. Em todos os casos houve fusão do álcool.

A Figura 24 mostra os espectros no infravermelho (a) álcool puro, (b) álcool puro após irradiação, (c) em contato com crisotila ativada pura e (d) em contato com CuO puro, após irradiação, seguido de extração.

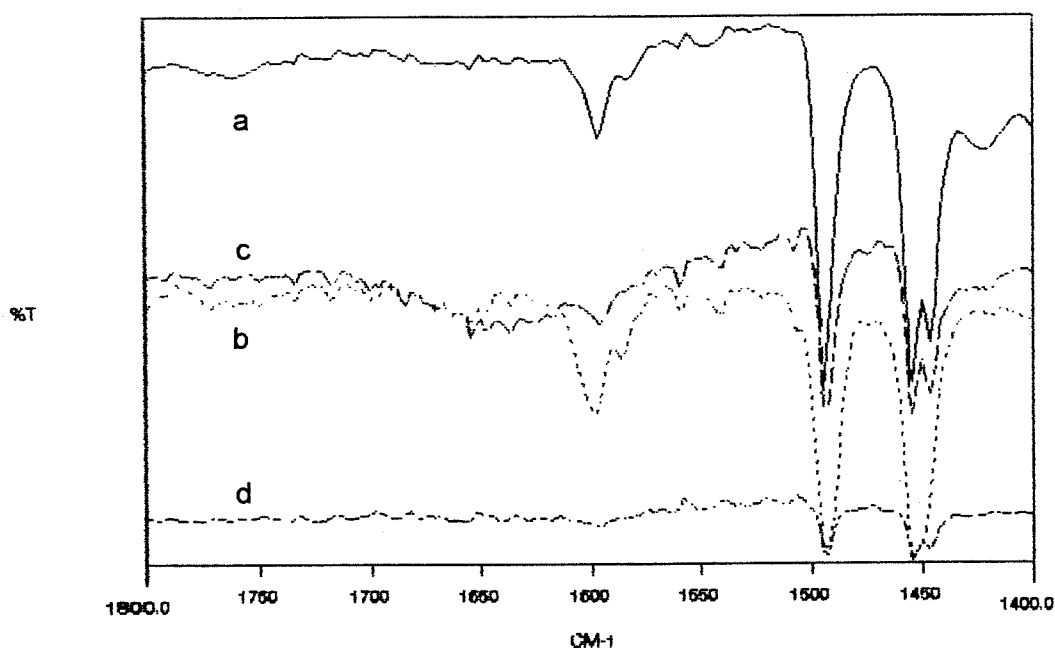


Figura 24. Espectros no infravermelho dos produtos de reação de benzidrol em forno de microondas com potência de 520 W por 5 minutos, (a) benzidrol sem exposição; (b) benzidrol puro após exposição; (c) benzidrol sobre crisotila ativada após exposição; (d) sobre CuO após exposição.

Observa-se que não houve oxidação do álcool, uma vez que mantém um perfil igual ao espectro no infravermelho do padrão (a).

Na Figura 25 são mostrados os espectros no infravermelho do álcool em contato com: (a)  $\text{MnO}_2$  puro, (b)  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$  (1:1)/crisotila ativada, (c)  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada, e (d)  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$  (1:1).

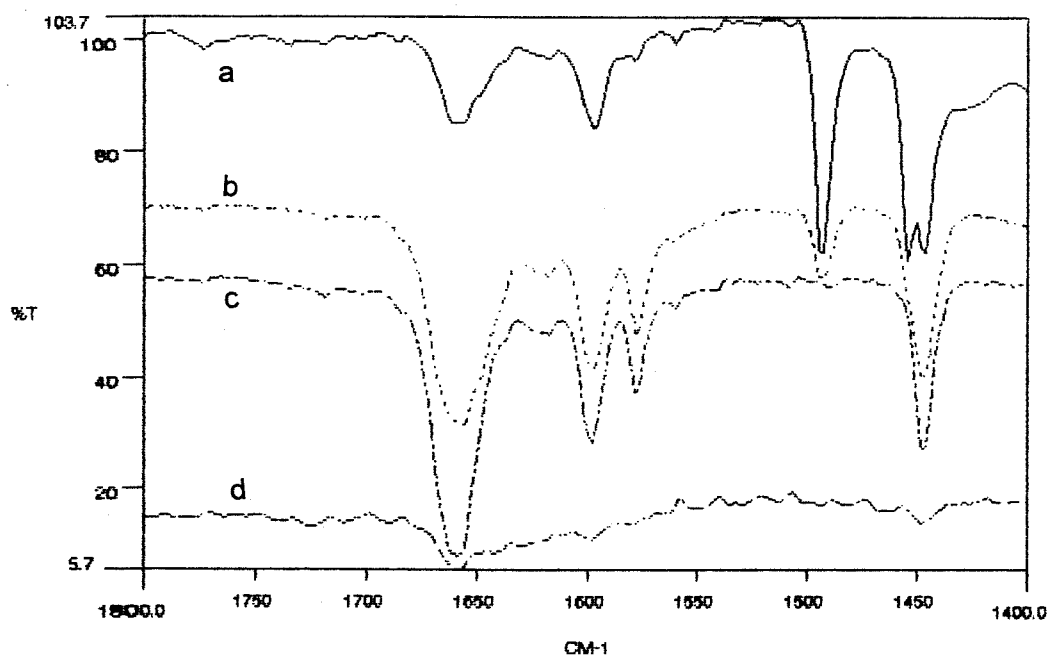


Figura 25. Espectros no infravermelho dos produtos de reação de benzidrol em forno de microondas com potência de 520 W por 5 minutos, (a) sobre  $\text{MnO}_2$ ; (b) sobre  $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ /crisotila ativada; (c) sobre  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada; (d) sobre  $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ .

Observa-se o aparecimento de uma banda em  $1652 \text{ cm}^{-1}$  correspondente à carbonila de cetona.

Novamente verifica-se que a reação se processa em contato com o sistema contendo  $\text{MnO}_2$ , mas sem variação na taxa de conversão, exceto para o sistema com o óxido puro. A TABELA VI apresenta os teores de benzofenona após a oxidação do benzidrol, para cada um dos sistemas.

TABELA VI: Dados qualitativos referentes às reações de oxidação de benzidrol em forno de microondas com potência de 520W e 5 minutos de exposição, para vários sistemas.

| Benzidrol sobre                            | Teor de Benzofenona (%) |
|--------------------------------------------|-------------------------|
| -----                                      | 0                       |
| Crisotila ativada                          | 0                       |
| $\text{MnO}_2$                             | 17                      |
| $\text{CuO}$                               | 0                       |
| $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$            | 20                      |
| $\text{MnO}_2$ /crisotila                  | 93                      |
| $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ /crisotila | 90                      |

### Ensaio Quantitativos

Estes ensaios compreendem o estudo cinético da oxidação do benzidrol em forno de microondas doméstico sem solvente. Escolheu-se os sistemas  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada e  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$  (1:1)/crisotila ativada, pois apresentaram maior conversão.

A Figura 26 mostra o teor de benzofenona, após reação de oxidação em forno de microondas sem solvente, em contato com  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada, em função do tempo de irradiação, para duas potências diferentes.

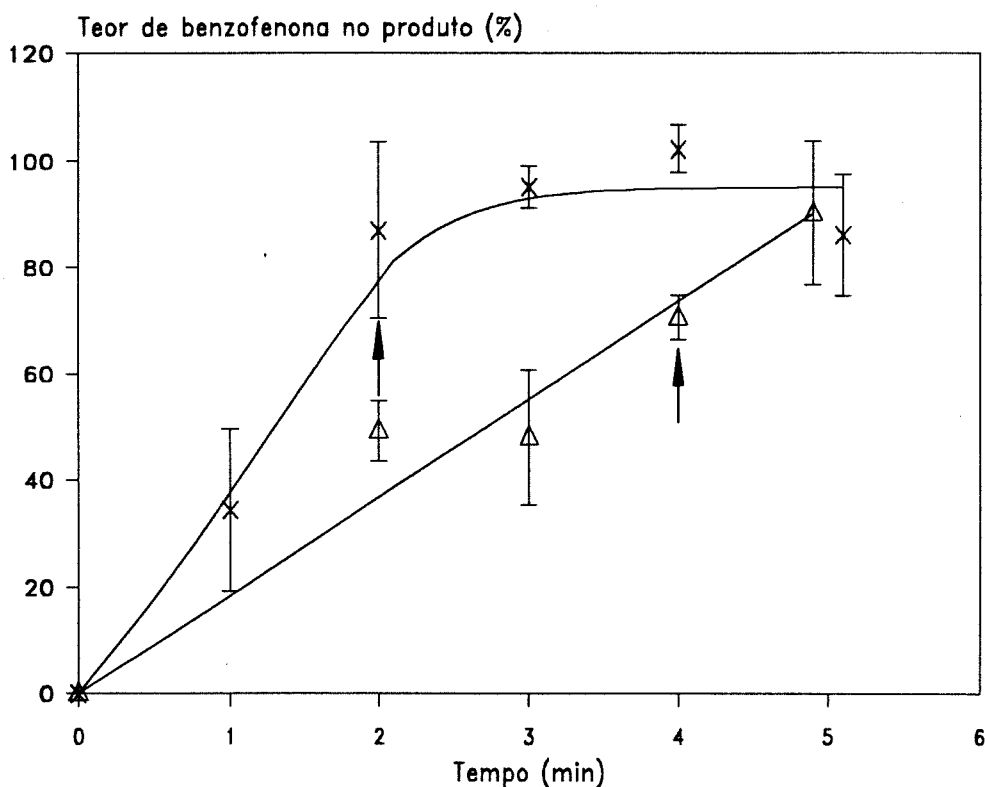


Figura 26. Teor de benzofenona no produto de reação de oxidação de benzidrol em função do tempo, em forno de microondas sobre  $\text{MnO}_2$ /crisotila ativada para potências ( $\Delta$ ) 335 W e (X) 520 W. As setas determinam os pontos em que o álcool se funde completamente

Observa-se que as reações são dependentes da potência da radiação do forno. A 520 W e 3 minutos de exposição obtém-se um produto com 90% de benzofenona. Com 335 W de potência, obtém-se o mesmo teor do álcool, mas a velocidade da reação é menor. Por observação visual dos sistemas reacionais, notou-se que a 520 W o álcool funde-se totalmente em até 2 minutos de exposição à radiação e, para 335 W, após 4 minutos. Observa-se para a curva referente a 520 W

que após 4 minutos há uma tendência de queda no teor de benzofenona, provavelmente devido à sobre-oxidação da cetona.

Na Figura 27 é mostrado o teor de benzofenona, após oxidação em forno de microondas sem solvente, com potência de irradiação de 520 W, em função do tempo de exposição, em contato com dois sistemas de catálise diferentes.

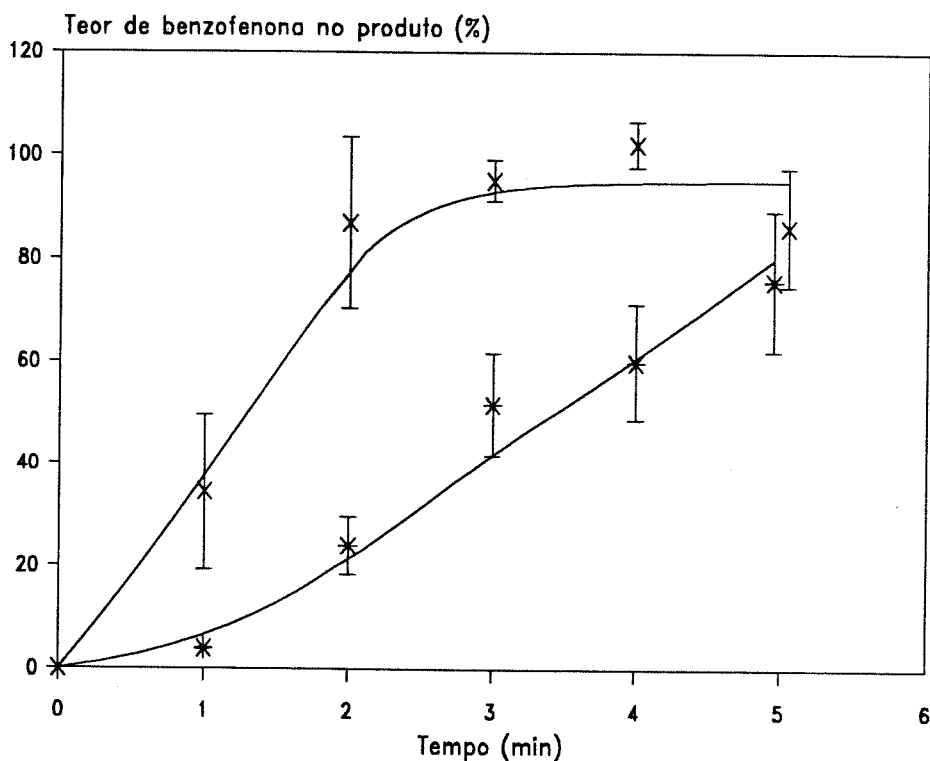


Figura 27. Gráfico de teor de benzofenona no produto de reação de oxidação de benzidrol em função do tempo, em forno de microondas com potência de 520 W sobre (X) MnO<sub>2</sub>/crisotila ativada e (\*) MnO<sub>2</sub>.CuO/crisotila ativada.

Observa-se que para o sistema MnO<sub>2</sub>+CuO(1:1)/crisotila ativada há um "tempo de indução" de 1 minuto; no entanto, chega a 80% de cetona após 5 minutos de irradiação.

Na TABELA VII são apresentados os rendimentos da reação de oxidação de benzidrol obtidos neste trabalho comparados com resultados da literatura.

TABELA VII. Rendimentos na reação de oxidação de benzidrol sob diferentes condições de reação.

| Sistema Catalítico                              | Solvente                        | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Rendimento (%) | Referência    |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------|----------------|---------------|
| <u>MnO<sub>2</sub></u><br>crisotila             | MORE                            | n.d.             | 0,05      | 100            | Este trabalho |
| <u>MnO<sub>2</sub>CuO</u><br>crisotila          | MORE                            | n.d.             | 0,08      | 80             | Este trabalho |
| <u>MnO<sub>2</sub></u><br>crisotila             | Refluxo/<br>Dicloro-<br>metano  | 25               | 3         | 0              | Este trabalho |
| MnO <sub>2</sub>                                | Refluxo/<br>Hexano              | 90               | 1         | 100            | 124           |
| <u>KMnO<sub>4</sub></u><br>Alúmina              | Refluxo/<br>Benzeno             | 35               | 5         | 91             | 125           |
| <u>KMnO<sub>4</sub></u><br>Peneira<br>Molecular | Refluxo/<br>Benzeno             | 70               | 7         | 100            | 126           |
| <u>Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></u><br>Celite   | Refluxo/<br>Heptano<br>+ Hexano | 80               | 0,75      | 81             | 127           |

Observa-se que o MnO<sub>2</sub>/crisotila não é ativo quando a reação é realizada sob refluxo em dicloro-metano. No entanto utilizando-se MORE-Chemistry a conversão é total e em menor tempo comparado aos melhores resultados encontrados na literatura.

## DISCUSSÃO

### Imobilização de *Saccharomyces cerevisiae*.

A produção de bebidas alcoólicas é o setor mais importante, economicamente, da indústria biotecnológica. Tal produção é baseada na fermentação de açúcares por leveduras, sendo o *Saccharomyces cerevisiae* a espécie de levedura mais utilizada. Ao fim do processo fermentativo, estes microrganismos floculam, e em seguida sedimentam ou flutam (processo de baixa e alta fermentação respectivamente). No entanto, um dos principais problemas neste processo é a floculação ocorrer durante a fermentação, pois obtém-se produtos de menor qualidade.

Parizotto [7] foi, s.m.j., o primeiro a suportar *Saccharomyces cerevisiae* sobre crisotila, obtendo 320 mg do microrganismo por grama de crisotila, mostrando uma boa fixação das células ao suporte após lavagem com água sobre peneira. A microscopia ótica revela que as fibras de crisotila são recobertas pelo microrganismo, como mostrado na Figura 28. Nota-se a formação de "cachos" de células sobre aquelas em contato com o suporte. Estes "cachos" podem ser associados a *Saccharomyces cerevisiae* floculado.

A natureza da floculação entre células de *Saccharomyces cerevisiae* pode-se dar por dois mecanismos: um baseado em princípios físico-químicos com a formação de uma ponte entre grupos funcionais da superfície da parede celular promovido por um agente floculante [128-130] e outro baseado no reconhecimento do agente floculante pela superfície das células, governado pelo gen dominante *FLO1* do microrganismo [131-133].

Análise química da membrana celular do *Saccharomyces cerevisiae*, após secagem, mostra que 80% do seu peso é formado por polímeros de fosfomanose covalentemente ligados a peptídeos

(fosfomanoproteínas), e por polímeros de glicose (glucanos) [134]. A estrutura da parede celular é complexa mas a sua superfície externa apresenta grupos fosfato, carboxílico e amina, e um potencial zeta negativo entre  $2 < \text{pH} < 10$ , tanto em soluções aquosas tamponadas [135] como em meios fermentativos [128].

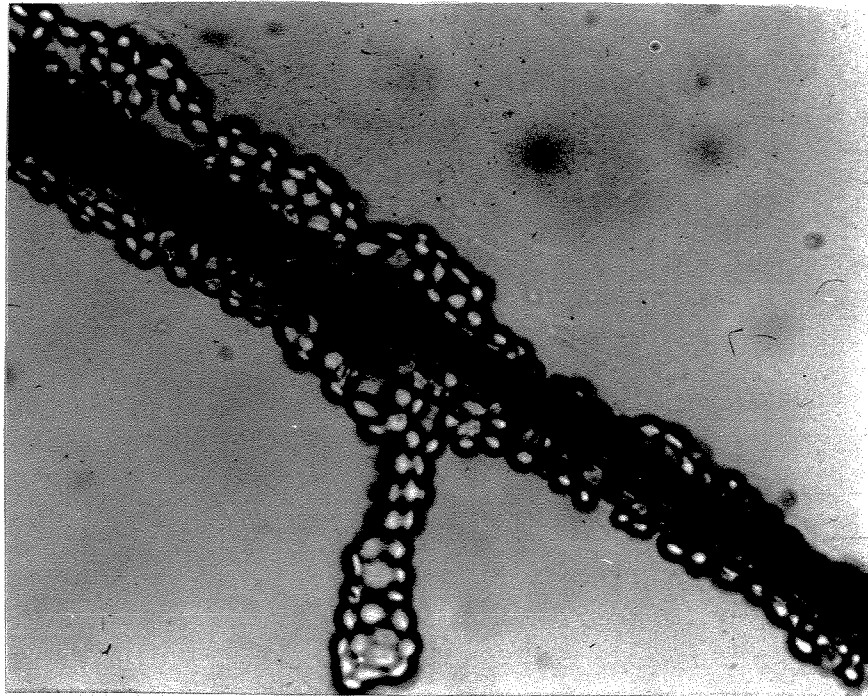


Figura 28. Micrografia ótica de *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada sobre crisotila [7].

Sugere-se que os componentes aniônicos da parede celular, entre microrganismos adjacentes, se ligam através de uma ponte formada por cátions polivalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ), sendo  $\text{Ca}^{++}$  o principal agente floculante [136], cuja concentração crítica de floculação, calculada por Masy e colaboradores [130], é  $4 \times 10^{-5}$  M. Contudo, há uma divisão de opiniões em relação a qual grupo funcional o cátion liga-se, carboxila [128, 137] ou fosfato. [130, 134, 138-139]. A correlação entre o potencial zeta do microrganismo e a concentração

de grupos fosfato superficiais mostra que estes são de importância primária com respeito à carga superficial da célula [139].

Bonneau e Pezerat [15] através da adsorção de fosfato sobre crisotila em pH 7 e 11,5, mostrou que há interação entre os grupos fosfato e a superfície de crisotila. Khorami e colaboradores [137], após tratamento de crisotila,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{SiO}_2$  com vapor de oxicloreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) a temperatura ambiente e seguido de pós-tratamento a  $300^\circ\text{C}$ , notou a formação de fosfato salino na superfície de crisotila e, baseados na análise comparativa dos espectros no infravermelho de crisotila/ $\text{POCl}_3$  com  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{POCl}_3$ , o identificaram como  $-\text{Mg}-\text{O}-\text{PO}_3$ .

Crisotila, em meio aquoso, estabelece o seguinte equilíbrio:



e segundo Pundsack e Reimschuessel [141], o produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) da crisotila varia de 3 a  $23 \times 10^{-12}$ , de acordo com a origem e de tratamento prévio das fibras. Parizotto [7], na sua análise do sistema crisotila brasileira/ $\text{H}_2\text{O}$ , de uma suspensão de crisotila a 1% p/v, sob agitação mecânica por uma noite a  $25^\circ\text{C}$ , obteve a concentração de  $\text{Mg}^{++}$  no sobrenadante igual a  $3 \times 10^{-4}$  M.

Assim, propomos que:

1º. Ao colocar *Saccharomyces cerevisiae* e crisotila em suspensão, ocorre atração eletrostática uma vez que os seus potenciais zeta nas condições experimentais são opostos. Esta atração é a base da adesão. Resultado semelhante foi obtido por Haecht e colaboradores [142] que aderiu *Saccharomyces cerevisiae* sobre placas de vidro (potencial zeta negativo), revertendo o potencial superficial dos microrganismos através de tratamento com íons alumínio.

2º. É provável a formação de ligação química entre grupos fosfato superficiais das células aderidas e grupos magnésio da crisotila, ( $k_{ps} \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \approx 10^{-27}$  [143]).

3º. Sobre as células aderidas à crisotila, floculam outras células, através de pontes formadas por íons  $Mg^{++}$  da solução em processo análogo à floclulação célula-célula promovida pelo íon cálcio.

O mecanismo proposto permite explicar a pronunciada estabilidade mecânica e coloidal do sistema *Saccharomyces cerevisiae*/crisotila.

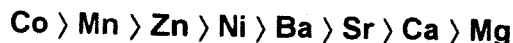
Por último, na interação de *Saccharomyces cerevisiae* com crisotila, notamos que a levedura mantinha a atividade fermentativa inalterada por 45 dias, estocada a seco e na temperatura ambiente, não apresentando putrefação. O fermento de pão livre nas mesmas condições se putrefaz em dois dias. Este fenômeno se deve provavelmente à passagem para um estado de inatividade metabólica do microrganismo.

#### **Adesão de $MnO_2$ sobre Crisotila.**

A termodinâmica que envolve os processos de interação de partículas com características diferentes - tamanho, formas e cargas superficiais opostas, entre outras - é de grande importância tanto do ponto de vista acadêmico, descrevendo como, quando e porque estes fenômenos ocorrem, como no aspecto tecnológico aplicando estes conceitos nas mais variadas áreas industriais, por exemplo catálise, corrosão, purificação de águas, tintas, cosméticos, adesão, polímeros, farmacêuticas, defensivos agropecuários, geologia, etc.

Os óxidos de manganês hidratados adsorvem uma grande variedade de cátions a partir de solução com a simultânea liberação de íons  $H^+$ . Tal comportamento foi assunto de estudos contínuos na remoção de íons de metais aquosos [144]. Os íons de metais pesados são os que mostram a maior afinidade pelo  $MnO_2$  hidratado, mas

também os íons de metais alcalinos terrosos são adsorvidos. A ordem de seletividade observada por Murray [146] é

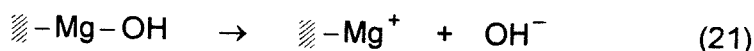


O valor baixo para o seu ponto de carga zero, PZC entre 2,3-2,7, implica que é um ácido mais forte que a maioria dos outros óxidos metálicos [145]. Nas condições experimentais deste trabalho,  $\text{pH} > \text{PZC}$ , o grupo ionizado predominante na superfície das partículas do óxido é  $\text{-Mn-O}^-$



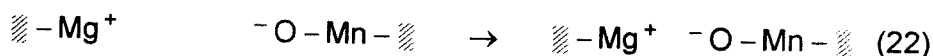
conferindo-lhe um potencial zeta negativo.

A superfície de crisotila é formada por hidróxido de magnésio, ou seja, é básica e em meio aquoso,  $3 < \text{pH} < 11$ , possui potencial zeta positivo

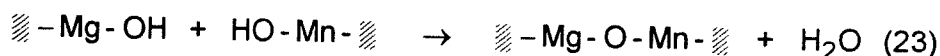


A imersão de crisotila em uma suspensão de dióxido de manganês nas condições já descritas resulta na retenção das partículas do óxido pelas fibras de crisotila. Para que o óxido interaja com a crisotila é necessário que haja interações (por exemplo: eletrostática ou de van der Waals) entre ambos os materiais. Uma vez que as superfícies possuem potenciais superficiais opostos e características ácido-base diferentes, presume-se que a interação entre crisotila e  $\text{MnO}_2$  ocorre em duas etapas

1- Atração eletrostática entre as superfícies das partículas



2- Interação ácido-base entre as superfícies



Uma interação ácido-base semelhante foi observada por Morgan e Stumm [145] quando o  $\text{MnO}_2$  foi titulado alcalimetricamente na presença de íons  $\text{Ca}^{++}$



podendo até reverter o potencial superficial do óxido.

A entalpia obtida experimentalmente na interação de crisotila e  $\text{MnO}_2$ ,  $-23,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  partículas<sup>-1</sup>, encontra-se na faixa de entalpias de interação ácido-base entre líquidos,  $-18$  a  $-38 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [147].

### **Análise Quantitativa por Espectroscopia FT-IR.**

Análise quantitativa usando espectros no infravermelho era realizada antigamente medindo-se as alturas ou áreas das bandas diretamente dos registros em papel. A partir da aquisição eletrônica de dados foi possível derivar os espectros. Contudo, só com a informatização dos instrumentos e o desenvolvimento dos espectrofotômetros no infravermelho com transformada de Fourier, é que a análise quantitativa no infravermelho se firmou como técnica analítica, realizando-se com mais segurança operações com os dados espectrais. Nos últimos anos, através da análise quimiométrica, pode-se até quantificar misturas multicomponentes.

A metodologia aqui desenvolvida como forma de acompanhar as variações de concentração do benzidrol é inédita, s.m.j.. Por isto, será discutida a seguir.

A espectroscopia derivativa não aumenta as informações contidas no espectro original mas auxilia na interpretação deste. Qualitativamente, o cruzamento da primeira derivada de uma banda com a abcissa determina a localização do máximo da banda no

espectro original. A razão entre as alturas dos lóbulos positivo e negativo determina a sua simetria; quando esta razão é igual à unidade, não há sobreposição de bandas na região derivada (Figura 29). A sobreposição de uma banda de menor intensidade acarreta uma simetria maior ou menor que a unidade, e a sua localização será a maior ou menor comprimento de onda, respectivamente, da banda predominante [148-149].

A amplitude (soma das alturas dos lóbulos positivo e negativo da primeira derivada) de uma banda é proporcional à altura da banda no espectro original. Se a concentração obedece a lei de Lambert-Beer, a amplitude será proporcional à concentração da substância analisada (Figura 29). A amplitude  $a'$  da primeira derivada de uma banda com perfil de uma curva de Gauss, relaciona-se teoricamente com a altura  $A$  da banda no espectro original através

$$a' = \frac{4 \cdot A \cdot \sqrt{2 \ln \frac{2}{e}}}{\Delta \nu_{1/2}} \quad (25)$$

onde  $\Delta \nu_{1/2}$  é a largura da banda a meia altura [150].

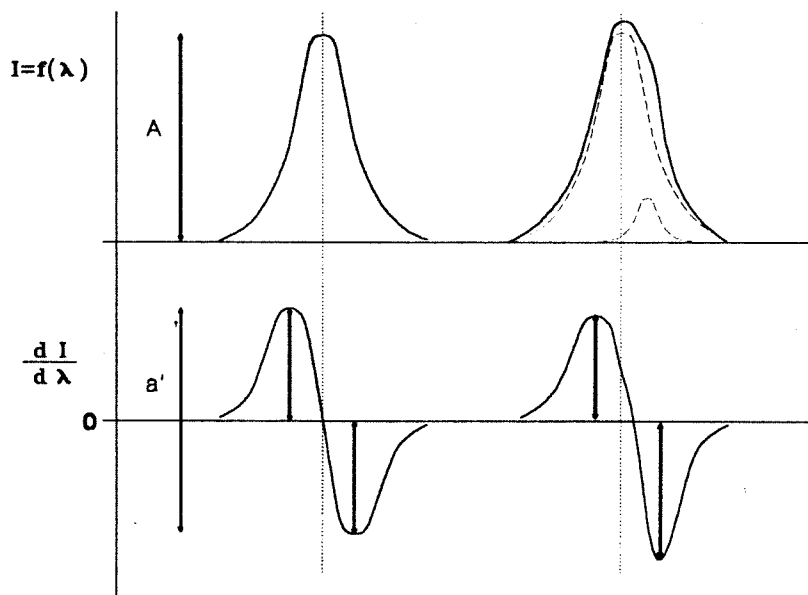


Figura 29. Representação de bandas puras e sobrepostas de espectros de absorção e suas respectivas derivadas. A - altura de banda, a' amplitude da banda.

O emprego de derivadas de ordem maior que 1 na análise de dados é relatado na literatura, sendo a segunda a que tem mais aplicações [148-149, 151-154]. No entanto, o ruído do espectro original é amplificado, sendo necessário realizar uma operação de suavização (smoothing) para diminuí-lo. Esta operação traz como desvantagem a diminuição do sinal real de absorção da radiação, o que se constitui em fonte de erro operacional

Neste trabalho monitorou-se a velocidade de oxidação de benzydrol a benzofenona com  $\text{MnO}_2$ /crisotila, utilizando-se a primeira derivada dos espectros no infravermelho das amostras.

Foi construída curva de calibração amplitude vs concentração utilizando uma banda cuja amplitude variasse significativamente com a concentração. As bandas que mostraram melhor variação de amplitude com a concentração localizam-se em  $1652$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos estiramentos  $\text{C=O}$  e  $\text{O-H}$ , respectivamente. Escolheu-se a banda da carbonila (ver Figura 21,

página 55), pois a do álcool é mais suscetível a interferentes, principalmente a água. Para eliminar a necessidade de pesagem de amostras, escolheu-se uma segunda banda como referência interna. É necessário que esta apresente variação mínima na sua amplitude em função da concentração, ou seja, que o grupo químico que a origina não sofra modificações durante a reação. A banda que se mostrou mais adequada como referência interna corresponde ao estiramento  $C=C$  localizada em  $1448\text{ cm}^{-1}$ .

Pode-se comparar as curvas amplitude vs concentração com curvas altura vs concentração, área vs concentração e segunda derivada vs concentração mostradas na Figura 30.

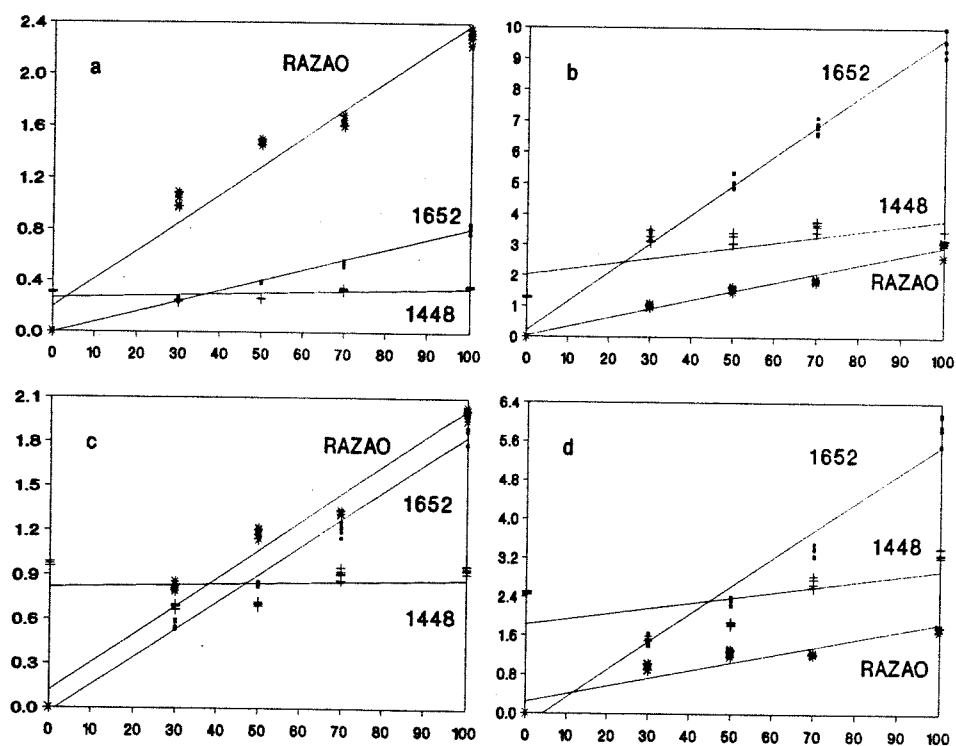


Figura 30. Gráficos da grandeza quantificada em função da concentração de benzofenona referentes às bandas  $1652\text{ cm}^{-1}$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$  e para a razão  $1652/1448$ . (a) altura vs concentração, (b) área vs concentração, (c)  $1^{\text{a}}$  derivada vs concentração, (d)  $2^{\text{a}}$  derivada vs concentração.

Observa-se que a banda de carbonila varia linearmente com a concentração independentemente da forma como foi feita a sua quantificação e, portanto, obedece a Lei de Lambert-Beer nas concentrações usadas nas pastilhas de KBr.

Na TABELA VIII são mostrados dados de linearização das curvas da Figura 30. Vê-se que a curva referente à banda  $1448\text{ cm}^{-1}$  mostra uma inclinação muito próxima de zero quando se utiliza a sua altura ou sua primeira derivada. Inclinação igual a zero indica que a grandeza quantificada pode ser constante independente da concentração, e portanto, é uma reta paralela à abcissa [155]. Esta hipótese é testada através do teste t:

$$t = \frac{b - \beta_0}{\sqrt{\frac{S_{x,y}^2}{S_{xx}}}} \quad (26)$$

onde  $b$  é a inclinação,  $\beta_0$  hipótese de inclinação igual a zero,  $S_{x,y}^2$  é a variância em  $y$  após a remoção dos efeitos da variável  $x$ , e  $S_{xx}$  é a variância da variável  $x$ . A hipótese será rejeitada se  $t$  calculado for maior ou igual  $t$  tabelado. Obteve-se os valores de 3,645 e 0,643 para as inclinações das curvas utilizando altura e primeira derivada, respectivamente. Uma vez que o  $t$  tabelado com 99,5% de confiança é igual a 2,807, estatisticamente [155], a inclinação é zero para a curva que utiliza a primeira derivada da banda em  $1448\text{ cm}^{-1}$ , e independe da concentração. Aceita esta hipótese, conclue-se que não há sentido em analisar o seu coeficiente de correlação (TABELA VIII).

**TABELA VIII.** Parâmetros de calibração calculados com o programa **Infra Red Data Manager - Perkin Elmer** com 25 pontos de misturas de benzidrol - benzofenona.

| Medida      | Banda<br>cm <sup>-1</sup> | Inclinação | Desvio<br>padrão | Intercepção | Coefficiente de<br>correlação |
|-------------|---------------------------|------------|------------------|-------------|-------------------------------|
| Alturas     | 1652                      | 0,0082     | 0,023            | -0,0055     | 0,9967                        |
|             | 1448                      | 0,0008     | 0,037            | 0,2630      |                               |
|             | <u>1652</u><br>1448       | 0,0219     | 0,164            | 0,1950      | 0,9776                        |
| Áreas       | 1652                      | 0,0946     | 0,277            | 0,2201      | 0,9965                        |
|             | 1448                      | 0,0177     | 0,599            | 2,0250      | 0,7170                        |
|             | <u>1652</u><br>1448       | 0,0289     | 0,158            | 0,0522      | 0,9879                        |
| 1ª derivada | 1652                      | 0,0186     | 0,065            | -0,0292     | 0,9950                        |
|             | 1448                      | 0,0005     | 0,128            | 0,8201      |                               |
|             | <u>1652</u><br>1448       | 0,0190     | 0,115            | 0,1163      | 0,9851                        |
| 2ª derivada | 1652                      | 0,0574     | 0,342            | -0,2399     | 0,9856                        |
|             | 1448                      | 0,0113     | 0,508            | 1,825       | 0,6104                        |
|             | <u>1652</u><br>1448       | 0,0161     | 0,205            | 0,2429      | 0,9389                        |

Os coeficientes de correlação das curvas relativas à banda 1652 cm<sup>-1</sup> são próximos da unidade mostrando uma boa linearidade e baixa dispersão dos dados, para todas as curvas. A razão das bandas 1652 e 1448 cm<sup>-1</sup> faz com que a dispersão dos dados aumente, mas se mantêm a linearidade. Quanto ao desvio padrão e coeficiente de correlação, as curvas segunda derivada vs concentração apresentam os piores valores. Dentre as outras três, optou-se por aquela cuja propagação de erro for menor. Para obter a altura ou área de uma banda é necessário determinar a sua linha base, o que é um

procedimento subjetivo para cada analista (erro operacional), já no caso do uso da primeira derivada, utiliza-se os pontos máximo e mínimo da banda, apenas.

### **Oxidações em Forno de Microondas sem Solvente.**

A utilização de forno de microondas em síntese orgânica tem recebido grande atenção nos últimos anos. Entretanto, esta fonte de aquecimento é vista com certo ceticismo. Raner e colaboradores [156] e Laurent [60] mostraram que não há diferença entre esta fonte e o aquecimento convencional em reações sob as mesmas condições experimentais (solvente, quantidade de reagentes e temperatura). Criticam os resultados obtidos por Geyde [58], Villemin [61-63] e Loupy [60,64,66], que conseguiram reduzir o tempo de reação de diversas reações, atribuindo esta redução ao não controle de temperatura do forno de microondas.

O aquecimento convencional do meio reacional, promovido por mantas de aquecimento, se dá através de um processo de condução de calor, aquecendo indistintamente recipiente, solventes e, ineficientemente, reagentes/produtos, havendo até um desperdício de energia. O aquecimento dielétrico através da irradiação de microondas, ao contrário, aquece apenas os materiais que possuem características adequadas para interagir com a radiação. Assim, pode-se focalizar a energia apenas no reagente, escolhendo-se recipientes e solventes "transparentes" à radiação de microondas. É óbvio que após determinado tempo tanto solvente como recipiente serão aquecidos pelo reagente/produto por transferência de calor, mas essencialmente é o reagente que absorve energia de forma mais eficaz.

Nas modificações efetuadas por Geyde, Villemin e Loupy, além de utilizarem forno de microondas, trabalharam com recipientes

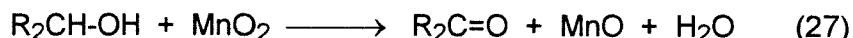
fechados aumentando a pressão das reações, ou utilizaram recipientes abertos excluindo o solvente de forma a minimizar os riscos de acidentes e permitir uma maior interação do reagente com o catalisador. Os resultados relatados por estes pesquisadores são surpreendentes pois em muitos casos os tempos de reação diminuíram centenas de vezes, melhorando a seletividade e alcançando rendimentos iguais ou maiores aos de reações processadas convencionalmente. Estas mudanças permitiram desenhar novas rotas de síntese de compostos químicos (orgânicos, organometálicos e cerâmicos), baratas, eficientes e rápidas. Exige-se somente que o reagente e/ou o catalisador interaja com a radiação de microondas.

Em nossos experimentos, observamos que os dois reagentes usados (benzidrol e álcool piperonílico), quando puros, fundem completamente após 2 minutos de exposição à radiação de 520 W. Por conseguinte, atingimos temperaturas de no mínimo de 220 °C, ponto de fusão do benzidrol. Infere-se desta observação que a frequência de radiação do forno, se não é ótima, é suficiente para polarizar estes materiais. Quando os álcoois estão em contato com os óxidos ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{MnO}_2\cdot\text{CuO}$ ), fundem-se mais rapidamente, significando que a taxa de elevação da temperatura é maior, e portanto, que os óxidos também absorvem radiação de microondas. Esta interação se deve à estequiometria não exata da superfície dos óxidos, resultando uma distribuição de cargas assimétricas, e polarização interfacial quando a superfície é irradiada por microondas [51, 55, 157].

Apesar dos álcoois utilizados neste trabalho serem sólidos à temperatura ambiente, as reações são de líquidos sobre sólidos, devido à fusão dos mesmos. Esta liquefação é interessante pois permite um maior contato com os sítios ativos do  $\text{MnO}_2$ , pela difusão dos compostos sobre o catalisador. A velocidade com que esta mudança de estado físico do álcool se efetua é uma etapa importante da reação.

Pode se observar na Figura 25, que na reação de benzidrol sobre  $\text{MnO}_2$ /crisotila, se realizada a 520 W de potência, após 3 minutos obtem-se um teor de benzofenona de 90%, enquanto se realizada a 335 W são necessários 5 minutos para obter este teor.

A equação geral que descreve a reação de oxidação de álcoois com  $\text{MnO}_2$  é



Em processos convencionais as reações são realizadas em sistemas com refluxo. A água formada é prejudicial à reação pois pode ser adsorvida sobre a superfície do  $\text{MnO}_2$ , desativando o catalisador, se o solvente escolhido não for adequado. Uma das atribuições do solvente está em remover a água adsorvida sobre o  $\text{MnO}_2$  liberando os seus sítios ativos [45, 158]. Nas reações de oxidação efetuadas em forno de microondas sem solvente, esta possível desativação do óxido de manganês não acontece, uma vez que a água formada é rapidamente evaporada. Por outro lado, Tonella [159] notou que a presença de água no forno de microondas, em bequer (10 e 100 mL), interfere na velocidade de reação de oxidação de benzidrol sobre  $\text{MnO}_2$ /crisotila e  $\text{MnO}_2\cdot\text{CuO}$ /crisotila em forno de microondas doméstico. Tonella atribuiu à esta observação uma competição pela radiação entre a água e o óxido

### Catálise de Oxidação.

A elucidação precisa do mecanismo de oxidação pelo dióxido de manganês é difícil, devido à natureza das reações heterogêneas envolvidas. A dificuldade envolve a estrutura do oxidante, a interação dos seus sítios ativos superficiais com o substrato e fatores estereoeletrônicos do reagente. O mecanismo de oxidação, *a priori*, deve passar por uma etapa de adsorção do substrato sobre a superfície

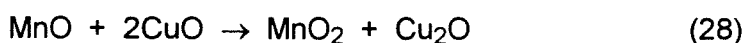
do óxido, seguida pela oxidação propriamente dita e, finalmente, desorção do produto. Há fortes evidências que a oxidação de álcoois com  $\text{MnO}_2$  envolve um intermediário radicalar, e em alguns casos, formação de um complexo. O mecanismo de oxidação com maior aceitação envolve as seguintes etapas: adsorção do substrato à superfície do óxido, formação de um complexo de coordenação, transferência de um hidrogênio para estabilizar o radical, transferência de elétrons intramoleculares formando o produto, e dessorção do produto [45, 158, 160].

A energia da radiação de microondas, segundo o princípio da mecânica quântica, causa excitação suficiente para quebrar ligações ou transferir elétrons, induzindo também reações que envolvam radicais livres sobre a superfície de um catalisador [76]. Assim, esta radiação pode ser utilizada para promover reações de oxidação com  $\text{MnO}_2$ .

Zalma e colaboradores [164] mostraram que a quantidade de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\bullet$ ), formados pela redução de oxigênio sobre a superfície de crisotila, é uma função dos sítios superficiais doadores de elétrons e é da ordem de  $10^{14} \text{ mg}^{-1}$  em meio aquoso (tampão fosfato, pH 7,4), correspondendo a 3,4% dos sítios ativos básicos (ver página 8). E Weitzman e Graceffa [165] observaram a catálise promovida por crisotila gerando radicais hidroxila e superóxido ( $\text{O}_2^- \bullet$ ) a partir de água oxigenada. Por outro lado, Giamello e colaboradores [166] no seu trabalho de interação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com óxido de magnésio, notou a formação de três diferentes espécies de radicais ( $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{O}_2^- \bullet$  e  $\text{O}^-$ ) estabilizados pela matriz sólida, onde o radical hidroxila é estável até 473 K. Como no forno de microondas a temperatura está acima de 220 °C, e a camada de brucita da fibra decompõe-se entre 250-400 °C formando  $\text{MgO}$  [12], é possível que, nas condições deste trabalho, a crisotila estabilize os radicais livres necessários à reação de oxidação de álcoois com  $\text{MnO}_2$ .

Observa-se, dos resultados apresentados na TABELA VI página 60, que o benzidrol puro não é oxidado quando irradiado por radiação de microondas, ou em contato com crisotila e que há conversão do benzidrol sobre sistemas contendo  $\text{MnO}_2$ , confirmando que a energia de microondas é suficiente para promover a reação. Nota-se também um aumento significativo na conversão do álcool quando em contato com o sistema  $\text{MnO}_2$ /crisotila em relação ao  $\text{MnO}_2$  puro. Este fato mostra que o óxido aderido sobre crisotila acelera a reação de oxidação.

O dióxido de manganês é conhecido como um reagente de oxidação [45,158,160] e, portanto, é consumido na reação com álcoois. Por outro lado sabe-se que o  $\text{MnO}_2$  pode ser regenerado no próprio meio reacional acrescentando-se  $\text{CuO}$  [161-163]. Neste trabalho fez-se uma mistura mecânica 1:1 m/m, de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CuO}$  na tentativa de melhorar o desempenho da reação de oxidação com  $\text{MnO}_2$



as equações 28 e 29 mostram a reoxidação do  $\text{MnO}$  pelo  $\text{CuO}$ , e este por sua vez é reoxidado na presença de oxigênio. Desta forma o  $\text{MnO}_2$  comporta-se como um catalisador.

Observando-se novamente os resultados apresentados na TABELA VI página 60, nota-se que a reação não acontece quando irradia-se o álcool em contato com  $\text{CuO}$  puro, indicando que os radicais são formados sobre o  $\text{MnO}_2$ , promovidos pela radiação de microondas. A adição de  $\text{CuO}$  aos sistemas contendo  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MnO}_2$ /crisotila não apresentou variação significativa nos teores de benzofenona em relação aos mesmos sistemas sem o óxido de cobre. Isto indica que o  $\text{CuO}$  não se comporta como re-oxidante.

Após a extração do produto da oxidação do benidrol, realizou-se um ensaio qualitativo imergindo o  $\text{MnO}_2$ /crisotila em uma solução de água oxigenada, observando-se uma intensa produção de oxigênio da suspensão devido à decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Esta observação e a anterior são interessantes, pois a partir delas podemos presumir que o dióxido de manganês aderido sobre crisotila comporta-se como um catalisador na oxidação de álcoois quando utiliza-se forno de microondas como fonte de energia. Por outro, lado a razão molar benidrol: $\text{MnO}_2$  utilizada nos ensaios é muito baixa (1:1,3), o que também não nos permite descartar completamente a possibilidade do  $\text{MnO}_2$  comportar-se como um reagente de oxidação.

Ao utilizar-se o sistema  $\text{MnO}_2$ .CuO/crisotila para a mesma reação (Figura 27 página 62), observa-se que há um tempo de indução. Na realidade a taxa de conversão é menor pois o CuO aderido sobre crisotila não é ativo para esta reação (TABELA VI, página 60), e como a proporção dos óxidos é de 1:1, a quantidade de  $\text{MnO}_2$  é a metade da reação processada com  $\text{MnO}_2$ /crisotila. Pressume-se, então que a velocidade da reação é dependente da quantidade de  $\text{MnO}_2$ . A mesma observação foi feita por Tonella [159], obtendo, para uma proporção otimizada (mol/mol) de  $\text{MnO}_2$ /álcool igual a 1,75, 100% de conversão do benidrol.

A diferença entre os teores de benzofenona obtidos sobre  $\text{MnO}_2$  puro e  $\text{MnO}_2$ /crisotila, se deve a uma maior dispersão do óxido sobre a crisotila expondo um maior número de sítios ativos do óxido para interagir com o álcool. Por outro lado alguns estudos [167-168] tem demonstrado que os principais mecanismos envolvidos na adsorção de benzenos substituídos sobre superfícies hidroxiladas são: formação de complexos de transferência de carga entre hidroxilas superficiais e o sistema  $\pi$  do anel aromático e pontes de hidrogênio com os substituintes. Parizotto [169] constatou que os dois mecanismos

acontecem na adsorção de anisol sobre crisotila. Baseado nestes resultados e nos dados de Zalma, Weitzman e Giamello, provavelmente estas interações acontecem entre o benzidrol e crisotila, fazendo com que a conversão do benzidrol seja maior devido a um processo simultâneo entre crisotila e  $\text{MnO}_2$ , onde a crisotila estabiliza o intermediário radicalar da reação da oxidação do álcool.

Com a radiação de microondas como fonte de energia e a participação da crisotila na reação, nota-se que o tempo de reação foi reduzido de 15 a 140 vezes em relação a outros sistemas catalíticos utilizados para esta reação (TABELA VII, página 63).

Assim, o forno de microondas e crisotila como suporte de  $\text{MnO}_2$  propiciam um ambiente adequado para que a reação de oxidação aconteça devido a:

1º A energia da radiação de microondas interage com o álcool e o funde, e em conjunto com a dispersão das partículas do óxido sobre crisotila, confere um maior contato do benzidrol com os sítios ativos do  $\text{MnO}_2$ .

2º A formação dos prováveis radicais livres sobre o  $\text{MnO}_2$  é promovida pela radiação de microondas, e são estabilizados pela superfície de crisotila através de interações com o anel aromático da álcool.

3º A água formada na reação não desativa o óxido devido à sua rápida evaporação.

A oxidação de álcoois com  $\text{MnO}_2$  é reconhecidamente uma reação estequiométrica em relação ao óxido [45,158,160]. No entanto, observou-se neste trabalho que a presença de  $\text{CuO}$  não altera qualquer parâmetro estudado.

Assim, perguntamo-nos:

- Poderia haver reoxidação do óxido no interior do forno de microondas?

ou

- Crisotila poderia reoxidar o  $\text{MnO}_2$ ?

ou

- A reação poderia ser iniciada pelo óxido de manganês, consumindo uma pequena quantidade no início, e propagada via radicais livres?

Uma forma de tentar responder a estas questões seria realizar ensaios de reutilização do  $\text{MnO}_2$ /crisotila na oxidação de benzidrol, acompanhando a atividade catalítica. Se for verificada uma diminuição na atividade confirma-se que a reação é estequiométrica em relação ao  $\text{MnO}_2$  e processa-se segundo o mecanismo mais aceito [45,158,160]; do contrário, ocorre a reoxidação do  $\text{MnO}_2$  no forno de microondas, ou crisotila reoxida o  $\text{MnO}_2$ , ou o óxido não é consumido totalmente processando-se a reação através de outro mecanismo na presença de radiação de microondas, ou ainda, combinações destas três alternativas. Neste caso, será necessário um estudo catalítico sistemático desta reação.

## CONCLUSÕES

Mostrou-se que crisotila é um excelente adsorvedor para todos os materiais estudados. A adesão/adsorção é inespecífica, rápida e intensa, seja com moléculas relativamente pequenas ou com partículas grandes.

No caso da adesão de *Saccharomyces cerevisiae* sobre crisotila, ocorre floculação dos microrganismos em torno das fibras. Esta floculação é atribuída à formação de ligações químicas entre grupos fosfato da membrana celular e íons magnésio da solução. Mostrou-se que o fermento suportado conserva atividade biocatalítica até 45 dias após o preparo, quando estocado a seco na temperatura ambiente.

Na adesão de dióxido de manganês sobre crisotila, ocorre uma interação ligeiramente exotérmica; a energia de interação obtida não reflete a alta estabilidade mecânica observada. Esta adesão é atribuída a interações ácido-base entre as superfícies dos materiais.

O sistema  $\text{MnO}_2$ /crisotila tem maior atividade catalítica em reações de oxidação que o óxido puro. Mostrou-se que o óxido suportado converte 100% do benzidrol a benzofenona, seis vezes a mais que o  $\text{MnO}_2$  puro para o mesmo tempo de reação. Atribui-se este aumento de atividade à estabilização dos radicais livres formados durante as reações, pela superfície da crisotila.

A velocidade de oxidação de benzidrol utilizando  $\text{MnO}_2$ /crisotila em forno de microondas doméstico na ausência de solvente é de 15 a 140 vezes maior que a relatada na literatura para esta reação em qualquer sistema catalítico heterogêneo.

Para monitorar a oxidação de benzidrol a benzofenona foi desenvolvido método quantitativo, usando-se a razão da primeira derivada das bandas características do reagente e do produto dos espectros no infravermelho com transformada de Fourier. Mostrou-se que este método apresenta a menor propagação de erro operacional do que os que utilizam altura, área e segunda derivada das bandas.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] - Girodo, A.C. e Paixão, J.E.; "Amianto"; Publicação Especial do Departamento Nacional de Proteção Mineral; 1972.
- [2] - Anuário Mineral Brasileiro - Departamento Nacional da Produção Mineral, 1991.
- [3] - Anuário Estatístico do Brasil - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 1991.
- [4] - Mining Annual Review, 1993.
- [5] - Mineral Yearbook - Bureau of Mines; 1984, vol I.
- [6] - Whittaker, E.J.W. e Zussman, J., "Characterization of Serpentine Minerals"; Am. Mineral., 1958, 43, 917-920.
- [7] - Parizotto Jr., O.; "Crisotilas Naturais Brasileiras: Ativação da Superfície e Aplicação na Imobilização de Biocatalisadores"; Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1989.
- [8] - Ozeki, S.; Masuda, Y.; Sano, H.; Seki, H. e Ooi, K.; "<sup>1</sup>H NMR Spectroscopy of Water Absorbed on Synthetic Chrysotile Asbestos: Microtubes with Acidic and Basic Surfaces"; J. Phys. Chem., 1991, 95, 6309-6316.
- [9] - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 1985, vol.III, p267.
- [10] - Speil, S. e Leineweber, J.P.; "Asbestos Minerals in Modern Technology"; Environ. Res., 1969, 41, 166-208.
- [11] - Jolicoeur, C. e Duchesne, D.; "Infrared and Thermogravimetric Studies of the Degradation of Chrysotile Asbestos Fibers: Evidence for Matrix Effects"; Can. J. Chem., 1981, 59, 1521-1526.
- [12] - Khorami, J.; Choquette, D. e Kimmerle, F.M.; "Interpretation of EGA and TGA Analysis of Chrysotile Asbestos"; Thermochim. Acta, 1987, 76, 87-96.
- [13] - Ozeki, S., Takano, I., Shimizu, M. e Kaneko, K.; "ζ-Potential of Synthetic Chrysotile Asbestos in Aqueous Simple Salt Solutions"; J. Colloid Interface Sci., 1989, 132, 523-531.

- [14] - Parks, G.A.; "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems"; Chem. Rev., 1964, 65, 177-198.
- [15] - Bonneau, H.S. e Pezerat, H.; "Studies on Surface Properties of Asbestos. I - Active Sites on Surface of Chrysotile and Amphiboles"; Environ. Res., 1986, 41, 251-267.
- [16] - Zettlemoyer, A.C.; Young, G.J., Chessick, J.J. e Healey, F.H.; "A Thermistor Calorimeter for Heats of Wetting; Entropies from Heats of Wetting and Adsorption Data"; J. Phys. Chem., 1953, 57, 649-652.
- [17] - Young, G.J. e Healey, F.H.; "The Surface Properties of Chrysotile Asbestos"; J. Phys. Chem., 1954, 58, 885-886.
- [18] - Murphy, W.J. e Ross, R.A.; "Heats and Entropies of Sulfur Dioxide at Low Surface Coverages on Chrysotile Asbestos at 323 K"; J. Phys. Chem., 1977, 81, 1078-1082.
- [19] - Murphy, W.J. e Ross, R.A.; "The Thermal Desorption of Surface Species from Sulfur Dioxide Adsorption on Natural Chrysotile Asbestos and Calorimetric Sorption Heats at 298, 323 and 423 K"; Can. J. Chem., 1978, 56, 1847-1852.
- [20] - Lefebvre, Y; Lambert, M.; Khorami, J. e Ménard Hugues.; "Études des Propriétés Adsorbantes des Fibres d'Amiante Modifiées et de Fibres Proposées comme Substitut à l'Amiante par Chromatographie en Phase Gazeuse"; Can. J. Chem., 1988, 66, 1596-1599.
- [21] - Uchiyama, H.; Kaneko, K. e Ozeki, S.; "Stepwise NO Chemisorption Process on Synthetic Chrysotile Asbestos: Tubular Crystal with Acidic and Basic Surfaces"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, 85, 3833-3844.
- [22] - De, K.D.; Kanungo, J.L. e Chakravarti, S.K.; "Adsorption and Desorption of Crystal Violet and Malachite Green on e from Asbestos"; Indian J. Chem., 1973, 11, 802-805.
- [23] - De, K.D.; Kanungo, J.L. e Chakravarti, S.K.; "Adsorption of Methylene Blue, Crystal Violet e Malachite Green on Bentonite, Vermiculite, Kaolinite, Asbestos e Feldspar"; Indian J. Chem., 1974, 12, 1187-1189.

- [24] - Awadalla, F.T. e Habashi, F.; "Reaction of Chrysotile Asbestos with Triphenylmethane Dyes"; J. Mater. Sci., 1990, 25, 87-92.
- [25] - Touray, J.C., Baillif, P.; Jaurand, M.C.; Bignon, J. e Magne, L.; "Étude Comparative de l'Adsorption d'Acide Déoxyribonucléique sur le Chrysotile et le Chrysotile Phosphorylé (Chrysophosphate)"; Can. J. Chem., 1987, 65, 508-511.
- [26] - Ozeki, S.; Oowaki, Y. e Kaneko, K.; "Interaction between Poly-L-Lysine and Synthetic Chrysotile Asbestos"; Colloids Surf., 1989, 37, 329-338.
- [27] - IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix II, part II, "Heterogeneous Catalysis"; Pure Appl. Chem., 1976, 46, 71-90.
- [28] - Cardoso, D.; "Introdução à Catálise Heterogênea"; São Carlos - UFSCar, 1987.
- [29] - Droguett, S.E.; "Elementos de Catalisis Heterogenea"; Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, 1983.
- [30] - Knözinger, H.; "Specific Poisoning and Characterization of Catalytic Active Oxide Surfaces"; Adv. Catal., 1976, 25, 184-271.
- [31] - Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. e Hattori, H.; "New Solids Acids and Bases: their Catalytic Properties"; Kodansha Ltda. Ed., Tóquio, 1989.
- [32] - Bonneau, L. e Pezerat, H.; "Etude des Sites Donneurs et Accepteurs d'un Electron en Surface des Amiantes"; J. Chim. Phys., 1983, 80, 275-280.
- [33] - Margolis, L.Y.; "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons"; Adv. Catal., 1963, 14, 429-504.
- [34] - Cozak, D.; Barbeau, C.; Gauvin, F.; Barry, J.P.; DeBlois, C. e DeWolf, R.; "The Reaction of Chrysotile with Titanium(III) Chloride. Characterization of the Reaction Products"; Can. J. Chem., 1983, 61, 2753-2760.
- [35] - Carvalho, S.J.; "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta" Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1992.

- [36] - Wang, Q.; Kaliaguine, S. e Ait-Kadi, A.; "Catalytic Grafting: A New Technique for Polymer-Fiber Composites I. Polyethylene-Asbestos Composites"; J. Appl. Polym., 1992, **44**, 1107-1118.
- [37] - Cozak, D. e DeBlois, C.; "Olefin Hydrogenation Catalysed by Chrysotile Asbestos Fibres and Supported Titanocene"; Can. J. Chem., 1984, **62**, 392-394.
- [38] - Zalma, R.; Bonneau, L.; Fournier, J.; Guignard, J.; Borg, F. e Pezerat, H.; "Hydrodézatation de l'Indole sur Catalyseur Fer Supporté sur Amiante"; Can. J. Chem., 1987, **65**, 523-527.
- [39] - Mao, R.L.V.; Lévesque, P.; Sjiariel, B. e Bird, P.H.; "Composite ZSM-5 Zeolite/Asbestos Catalysts"; Can. J. Chem., 1985, **63**, 3464-3470.
- [40] - Rubira, A.F.; "Compósitos Polímero-Óxido Metálico: Obtenção, Caracterização e Determinação de Propriedades Catalíticas"; Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1988.
- [41] - Levason, W. e McAuliffe, C.A.; "Higher Oxidation State Chemistry of Manganese"; Coor. Chem. Rev., 1972, **7**, 352-384.
- [42] - Kanungo, S.B. e Parida,.; "Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on Varius Crystalline Modifications of  $\text{MnO}_2$  at 300 K"; J. Colloid Interface Sci., 1984, **98**, 245-384.
- [43] - Kamungo, S.B.; "Physicochemical Properties of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnO}_2\text{-CuO}$  and their Relationship with Catalytic Activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  Decomposition and CO Oxidation"; J. Catal., 1979, **58**, 419-435.
- [44] - Murray, J.W.; "The Surface Chemistry of Hydrous Manganese Dioxide"; J. Colloid Interface Sci., 1974, **46**, 357-371.
- [45] - Ball, S.; Goodwin, T. W. e Morton, R. A.; "Studies on Vitamin A. 5-The Preparation of Retinene1-Vitamin a ALdehyde"; Biochem. J., 1948, **42**, 516-523.
- [46] - Fatialdi, A.J.; "Active Manganese Dioxide Oxidation in Organic Chemistry - Part I"; Synthesis, 1976, February, 65-104.
- [47] - Fatialdi, A.J.; "Active Manganese Dioxide Oxidation in Organic Chemistry - Part II"; Synthesis, 1976, March, 133-167.

- [48] - Kats, M.; "The Heterogeneous Oxidation of Carbon Monoxide"; Adv. Catal., 1953, 5, 177-216.
- [49] - Alquist, J.A. e Bray, W.C.; "The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide I. Efficiency of the Catalysis, Manganese Dioxide, Cupric Oxide and Mixture of these Oxides"; J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 2305-2322.
- [50] - Merrill, D.R. e Scalione, C.C.; "The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at Ordinary Temperatures"; J. Am. Chem. Soc., 1921, 43, 1982-2002.
- [51] - Bray, W.C.; "The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide III. Catalytic Efficiency of Mixtures of Dry Manganese Dioxide and Cupric Oxide"; J. Am. Chem. Soc., 1926, 48, 2060-2064.
- [52] - Bond, G.C.; "Heterogeneous Catalysis - Principles and Applications Clarendon, Oxford, 1987.
- [53] - Mingos, D.M. e Baghurst, D.R.; "Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthesis Problems in Chemistry"; Chem. Soc. Rev., 1991, 20, 1-47.
- [54] - Neas, E. D. e Collins, M. J.; "Microwave Heating - Theoretical Concepts and Equipment Design - Cap. 2."; "Introduction to Microwave Sample Preparation - Theory and Practice" - Editores: Kingston, H. M. e Jassie, L. B.; ACS Professional Reference Book - Washington, 1988.
- [55] - Abramovitch, R.A.; "Applications of Microwave Energy in Organic Chemistry. A Review"; Org. Prep. Proc. Int., 1991, 23, 683-711.
- [56] - Von Hippel, A. R.; "Dielectrics and Wave"; M.I.T. Press - Cambridge, 1954.
- [57] - Kenkre, V.M.; Skala, L.; Weiser, M.W. e Katz, J.D.; "Theory of Microwave Interactions in Ceramic Materials: The Phenomenon of Thermal Runaway"; J. Mater. Sci., 1991, 26, 2483-2489.
- [58] - Meek, T.T.; "Proposed Model for the Sintering of a Dielectric in a Microwave Field"; J. Mater. Sci. Lett., 1987, 6, 638-640.

- [59] - Geyde, R.N.; Smith, F.E. e Westaway, K.C.; "The Rapid Synthesis of Organic Compounds in Microwave Ovens"; Can. J. Chem., 1988, 66, 17-26.
- [60] - Laurent, R.; Laporterie, A.; Dubac, J.; Berlan, J.; Lefeuvre, S. e Audhuy, M.; "Specific Activation by Microwaves: Myth or Reality"; J. Org. Chem., 1992, 57, 7099-7102.
- [61] - Loupy, A.; Bram, G. e Sansoulet, J.; "Activation Anionique en Milieu Hétérogène sans Solvant. Utilisation des Fours Micro Ondes"; New J. Chem., 1992, 16, 233-242.
- [62] - Villemin, D. e Alloum, A.B.; "Potassium Fluoride on Alumina: Condensation of 1,4-Diacetylpiperazine-2,5-Dione with Aldehydes. Dry Condensation under Microwave Irradiation. Synthesis of Albonurin and Analogues"; Synth. Commun., 1990, 20, 3325-3331.
- [63] - Villemin, D. e Labiad, B.; "Clay Catalysis: Dry Coondensation of Tetronic Acid with Aldehydes under Microwave Irradiation. Synthesis of 3-(Arylmethylene)-2,4-(3H,5H) Furandiones"; Synth. Commun., 1990, 20, 3207-3212.
- [64] - Villemin, D. e Alloum, A.B.; "Dry Reaction under Microwave: Condensation of Sulfones Aldehydes on KF-Alumina"; Synth. Commun., 1991, 21, 63-68.
- [65] - Bram, G.; Loupy, A. e Majdoub, M.; "Microwave Irradiation Plus Solid-Liquid Phase Catalysis without Solvent: Further Improvement in Anionic Activation"; Synth. Commun., 1990, 20, 125-129.
- [66] - Latouche, R.; Texier-Boullet, F. e Hamelin, J.; "Alkali Metal Fluoride Mediated Silyl-Reformatsky Reaction in Solid-Liquid Media; Activation by Microwaves"; Tetrahedron Lett., 1991, 32, 1179-1182.
- [67] - Gutierrez, E.; Loupy, A.; Bram, G. e Ruiz-Hitzav, E.; "Inorganic Solids in "Dry Media". An Efficient Way for Developing Microwave Irradiation Activated Organic Reactions"; Tetrahedron Lett., 1989, 30, 945-948.

- [68] - Alvarez, C.; Delgado, F.; Garcia, O.; Medina, S. e Márquez, C.; "MnO<sub>2</sub>/Bentonite: A New Reactive for the Oxidation of Hantzsch's Dihydropyridines Using Microwave Irradiation, in the Absence of Solvent"; Synth. Commun., 1991, 21, 619-624.
- [69] - Alvarez, C.; Delgado, F.; García, O. e Penieres, G.; "Unusual Oxidative Dealkylation of Certain 4-Alkyl-1,4-Dihydropyridines with MnO<sub>2</sub>/Bentonite Using Microwave Irradiation, in the Absence of Solvent (II)"; Synth. Commun., 1991, 21, 2137-2141.
- [70] - Cameron, K.L.; Depew, M.C. e Wan, J.K.S.; "Pulsed Microwave Catalytic Decomposition of Olefins"; Res. Chem. Intermed., 1991, 16, 57-70.
- [71] - Bamwenda, G.; Moore, E. e Wan, J.K.S.; "Production of Acetylene by a Microwave Catalytic Reaction of Water and Carbon"; Res. Chem. Intermed., 1992, 17, 243-262.
- [72] - Park, S. S. e Meek, T. T.; "Characterization of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Sintered in a 2.45 GHz Electromagnetic Field"; J. Mater. Sci., 1991, 26, 6309-6313.
- [73] - Kim, H.E.; Kimrey, H.D. e Kim, D.J.; "Microwave Sintering of YBa<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Superconductors"; J. Mater. Sci. Lett., 1991, 10, 742-744.
- [74] - Boey, F.Y.C. e Yue, C.Y.; "Interfacial Strength of a Microwave-Cured Epoxi-Glass Composite"; J. Mater. Sci. Lett., 1991, 10, 1333-1334.
- [75] - Peterson, C.; "Microwave Chemists Cook up a Continuous Flow"; New Scientist, 1989, September, 44.
- [76] - Dinesen, T. R. J.; Tse, M. Y.; Depew, M. C. e Wan, J. K. S.; "A Mechanistic Study of the Microwave Induced Catalytic Decompositions of Organic Halides"; Res. Chem. Intermed., 1991, 15, 113-127.
- [77] - Tse, M.Y.; Depew, M.C. e Wan, J.K.S.; "Application of High Power Microwave Catalysis in Chemistry"; Res. Chem. Intermed., 1990, 13, 221-236.
- [78] - Depew, M.C.; Lem, S. e Wan, J.K.S.; "Microwave Induced Catalytic Decomposition of some Alberta Oil Sands and Bitumens"; Res. Chem. Intermed., 1991, 16, 213-223.

- [79] Comerlato, M.H.; "Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileira"; Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1989.
- [80] - Souza Santos, P.; "Tecnologia de Argilas"; Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1975, vol. 2, cap. 31.
- [81] - Kosawa, A.; "On an Ion - Exchange Property of Manganese Dioxide"; J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 552-556.
- [82] - Enzweiler, J.; "Coagulação Mútua de Ouro Coloidal com Óxidos de Ferro"; Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1991.
- [83] - Joekes, I.; Comerlato, M.H.; Parizotto Jr., O.; Pedroso, P. R.; Moran, P.J.S.; Rodrigues, J.A.R. e De Carvalho, M.; "Processo de Preparação de Crisotilas de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida", Patente Brasileira INPI 8.903.8449 de 01/08/89.
- [84] - Faria, L. C.; "Determinação Condutimétrica de Nitrato, Nitrito, Amônio e Uréia em Análise por Injeção em Fluxo e Construção de um Analisador Automático"; Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1992.
- [85] - Bacan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O.E.S. e Barone, J. S.; "Química Analítica Quantitativa Elementar"; Editora Edgar Blücher - São Paulo, 1979.
- [86] - Watkins, K.W.; "Heating in Microwave Ovens - An Example of Dipolo Moments in Action"; J. Chem. Educ., 1983, 60, 1043-1044.
- [87] - Servi, S.; "Baker's Yeast as a Reagent in Organic Synthesis"; Synthesis, 1990, January, 1-25.
- [88] - Chibata, I.; "Assymetric Reaction and Process in Chemistry"; Ed. Eiel, Washington, 1983, p195.
- [89] - Yamada, K. e Shimizu, S.; "Microbial and Enzymatic Process of the Production of Biologically and Chemically Useful Compounds"; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 622-642.
- [90] - Czuk R e Glänzer, Bl.; "Baker's Yeast Mediated Transformation in Organic Chemistry"; Chem. Rev., 1991, 91, 49-97.

- [91] - Nakamura, K.; Higaki, M.; Ushio, K.; Oka, S. e Ohno, A.; "Stereochemical Control of Microbial Reduction. Part 2. Reduction of  $\beta$ -Keto Esters by Immobilized Baker's Yeast"; Tetrahedron Lett., 1985, 26, 4213-4216.
- [92] - Sakai, T.; Nakamura, T.; Fukuda, K.; Amano, E.; Utaka, M. e Takeda, A.; "Highly Enantioselective Reduction of Ethyl 2-Acyloxy-3-Oxobutanone with Immobilized Baker's Yeast"; Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 3185-3188.
- [93] - Naoshima, Y. end Hasegawa, H.; "Synthesis of Both Enantiomers of Phoracatholide I, a Defensive Secretion of the Eucalip Longicorn, Employing, Assymetric Reduction with Immobilized Baker's Yeast"; Chem. Lett., 1987, December, 2379-2382.
- [94] - Sorrilha, A.E.P.M.; "Redução de Fenilcetonas por Fermento de Pão Imobilizado"; Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1992.
- [95] - Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S.; Joekes, I.; Sorrilha, A.E.P.M.; Zucchetti, R.A.M.; Oliveira, A.P. e Oliveira, G.; "Chrysotile a Versatile Support for Inorganic Reagents and Yeast"; Internacional Symposium Supported Reagent Chemistry, The Royal Society of Chemistry, July, 1991.
- [96] - Zucchetti, R.A.M.; Parizotto Jr, O.; Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S. e Joekes, I.; "Obtenção de Catalisadores Biológicos e Inorgânicos Suportados em Crisotila de Alta Atividade Superficial"; 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio, 1990.
- [97] - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> Edition - John Willey & Sons - New York - 1984, a:- v.6 p202.
- [98] - Ianniello, R.M. e Yacynych, A.M.; "Urea Sensor Based on Iridium Dioxide Electrodes with Immobilized Urease"; Anal. Chim. Acta, 1983, 146, 249-253.
- [99] - Alexander, P. W. e Joseph, J. P.; "A Coated - Metal Enzyme Electrodes for Urea Determination"; Anal. Chim. Acta, 1981, 131, 103-109.
- [100] - Anfalt, T.; Graneli, A. e Jagner, D.; "A Urea Electrode Based on the Ammonia Probe"; Anal. Lett., 1973, 6, 969-975.

- [101] - Guibault, T. e Montalvo, JG.; "A Urea Specific Enzyme Electrode"; J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 2164-2165.
- [102] - Hansen, E.H. and Ruzicka, J.; "Enzymatic Analysis by Means of the Air-Gap Electrode Determination of Urea in Blood"; Anal. Chim. Acta, 1974, 72, 353-364.
- [103] - Guilbault, C. G.; Nagy, G. e Kuan, S. S.; "An Improved Electrode for the Assay of Urea in Blood"; Anal. Chim. Acta, 1973, 67, 195-201.
- [104] - Tsubota, S.; Yamada, N.; Haruta, M.; Kobayashy, T. e Nakahara, Y.; "Preparation of Highly Dispersed Gold on Magnesium Hydroxide"; Chem. Express, 1990, 5, 349. *Abstract* 113: 43337.
- [105] - Haruta, M.; Kobayashy, T.; Iijima, S. e Delannay, F.; "Ultrafine Gold Particles Immobilized with Oxides of Iron, Cobalt, or Nickel for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at 70°"; Proc. Int. Congr. Catal. 9th, 1988, 3, 1206. *Abstract* 111: 64839.
- [106] - Haruta, M.; "New Gold Catalyst for Carbon Monoxide Oxidation"; JETI, 1988, 36, 63. *Abstract* 108: 211024.
- [107] - Hannila, H.H. and Hallman, E.D.; "The Adsorption of Gold Sols on Asbestos Surface Charge Sites"; Powder Techn., 1979, 23, 149-157.
- [108] - Gacher, R. and Muller, H.; "Plastics Additives Handbook"; Hanser Publischers, New Yoik, 1982, p 357 a 360.
- [109] - Bianchini, V.; "Caracterização de Borracha Natural Formulada com Óxido de Antimônio/Amianto/Octabromofenil Óxido como Carga e Agente Anti-Chama"; Projeto de Iniciação Científica, UNICAMP, 1993.
- [110] - Nagy, M.; "The Close Analogy between the Preferential Solvation of Polymers in Mixed Solvents and Adsorption from Liquid Mixtures at Solid/Liquid Interfaces"; Langmuir, 1988, 4, 93-96.
- [111] - Vicent, B.; Jafelicci, M. e Luckham, P. F.; "Adsorption of Small Particles onto Large, Negative Particles in the Presence of Polymer. Part 2. - Adsorption Equilibrium and Kinetics as a Function of Temperature"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1980, 76, 674-682.

- [112] - Hansen, F. K. e Matijevic, E.; "Heterocoagulation. Part 5. Adsorption of a Carboxylated Polymer Latex on Monodispersed Hydrated Metal Oxides"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1980, 76, 1240-1262.
- [113] - Párkányi-Berka, M. e Mádi, I.; "Heterocoagulation of Chromium Hydroxi Sol with Coarse Dispersions of Silica Gel, Aluminium Oxide and Iron(III) Oxide"; Acta Chim. Hung., 1988, 125, 705-715.
- [114] - Párkányi-Berka, M. e Joó, P.; "On the Adsorption of Iron Oxide-Hydroxide Sol on Alumina and Silica"; Colloids Surf., 1990, 49, 165-182.
- [115] - Harley, S.; Thompson, D. W. e Vicent, B.; "The Adsorption of Small Particles onto Large Particles of Opposite Charge. Direct Electron Microscope Studies"; Colloids Surf., 1992, 62, 163-176.
- [116] - Enzweiler, J. e Joekes, I.; "Hetero- and Homocoagulation of Colloidal Gold and Iron Oxides"; J. Colloid Interface Sci., 1992, 150, 559-566.
- [117] - Parida, K. M. e Kanungo, S. B.; "The Effect of the Thermal Stability of Some Synthetic MnO<sub>2</sub> Samples on Their Electrochemical and Catalytic Activity"; Thermochim. Acta, 1983, 64, 131-138.
- [118] - Rophael, M. W.; Petro, N. S. e Khalil, L. B.; "II - Kinetics of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide Solution by Manganese Dioxide Samples"; J. Power Sources, 1988, 22, 149-161.
- [119] - Jiang, S. P.; Ashton, W. R. e Tseung, C. C.; "An Observation of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis Processes in the Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over MnO<sub>2</sub> and Mn(OH)<sub>2</sub>"; J. Catal., 1991, 131, 88-93.
- [120] - Bose, A.K.; Manhas, M.S.; Ghosh, M.; Shah, M.; Raju, V.S.; Bari, S.S.; Newaz, S.N.; Banik, B.K.; Chaudhary, A.G. e Barakat, S.S.; "Microwave-Induced Organic Reaction Enhancement Chemistry. 2. Simplified Techniques"; J. Org. Chem., 1991, 56, 6968-6970.

- [121] - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 Edition - VHC Verlagsgesellschaft - Weinheim - Federal Republic of Germany - 1993, a:- v.A11 p200, v.A19 p344; b:-v.A1 p22,26, v.A3 p9, v.A15 p91, v.A11 p189, v.A19 p586.
- [122] - Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 Edition - John Wiley & Sons - New York - 1984, a:- v.7 p202, v. 13 p63, 53, v.16 p325, 685, 968, v. 23 p712; b:- v.12 p41, v.13 p368, v.17 p699, v. 19 p621, v. S, p652-654.
- [123] - The Aldrich Library of Infrared Spectra.
- [124] - Kimura, T.; Fujita, M.; Sohmiya, H. e Ando T.; "Selectivity in Catalytic Dehydrogenation with Active Manganese Dioxide"; Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65, 1149-1150.
- [125] - Thuy, V. M. e Maitte, P.; "Utilisation du Permanganate Impregne sur Alumine pour l'Oxydation des Alcools en Composes Carbonyles"; Bull. Soc. Chim. Belg., 1989, 98, 877-878.
- [126] - Regen, S. L. e Koteel, C.; "Activation through Impregnation. Permanganate-Coated Solid Supports"; J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3837-3838.
- [127] - Kakis, F.J.; Fetizon, M.; douchkine, N.; Golfier, M.; Mourgues, P. e Prange, T.; "Mechanistic Studies Regarding the Oxidation of Alcohols by Silver Carbonate on Celite"; J. Org. Chem., 1974, 39, 523-531.
- [128] - Fisher, D.; "Flocculation - Some Observation on the Surface Charges of Yeast Cells"; J. Inst. Brew., 1975, 81, 107-110.
- [129] - Taylor, N. W. e Orton, W. L.; "Calcium in Flocculence of *Saccharomyces cerevisiae*"; J. Inst. Brew., 1975, 81, 53-57.
- [130] - Masy, C. L.; Kockerols, M. e Mestdagh, M. M.; "Calcium Activity Versus "Calcium Threshold"as the Key Factor in the Induction of Yeast Flocculation in Simulated Industrial Fermentations"; Can. J. Microbiol., 1991, 37, 295-303.
- [131] - Miki, B.L.A.; Poon, N.H. e Seligy, V.L.; "Repression and Induction of Flocculation Interaction in *Saccharomyces cerevisiae*"; J. Bacteriol., 1982, 150, 890-899.

- [132] - Miki, B.L. A.; Poon, N. H.; James, A. P. e Seligy, V.L.; "Possible Mechanism for Flocculation Interaction Governed by Gene FLO 1 in *Saccharomyces cerevisiae*"; J. Bacteriol., 1982, 150, 878-889.
- [133] - Stratford, M.; "Genetic Aspects of Yeast Flocculation: in Particular, the Role of FLO Genes in the Flocculation of *Saccharomyces cerevisiae*"; Colloids. Surf. B: Biointerfaces., 1994, 2, 151-158.
- [134] - Cabib, E.; Roberts, R. e Bowers, B.; "Synthesis of the Yeast Cell Wall and its Regulation"; Ann. Rev. Biochim., 1982, 51, 763-793.
- [135] - Bowen, WR. e Cooke, R.J.: "Studies of *Saccharomyces cerevisiae* During Fermentation - An *In Vivo* Electrokinetic Investigation"; Biotechnol. Bioeng., 1989, 33, 706-715.
- [136] - Nishihara, H.; Toraya, T. e Fukui, S.; "Flocculation of Cells Walls of Brewer's Yeast and Effects of Metal Ions, Protein-Denaturants and Enzyme Treatments"; Arch. Microbiol., 1982, 131, 112-115.
- [137] - Jayatissa, P. M. e Rose, A. H.; "Role of Wall Phosphomannan in Flocculation of *Saccharomyces cerevisiae*"; J. Gen. Microbiol., 1976, 96, 165-174.
- [138] - Blavan, M.J.; Belk, D.M.; Stewart, G.G. e Rose, A. H.; "Changes in Electrophoretic Mobility and Lytic Enzyme Activity Associated with Development of Flocculating Ability in *Saccharomyces cerevisiae*"; Can. J. Microbiol., 1979, 25, 888-895.
- [139] - Amory, D. E. e Rouxhet, P. G.; "Surface Properties of *Saccharomyces cerevisiae*: Chemical Composition, electrostatic Charge and Hydrophobicity"; Biochim. Biophys. Acta, 1988, 938, 61-70.
- [140] - Khorami, J.; Lemieux, A. e Nadeau, D.; "The Phosphorylation of Chrysotile Asbestos Fibers with Phosphorus Oxychloride (POCl<sub>3</sub>): Mechanism of Reaction and Chemical Composition of the External Coating"; Can. J. Chem., 1987, 65, 2268-2276.
- [141] - Pundsack, F.L. e Reimschuessel, G.; "The Properties of Asbestos. III. Basicity of Chrysotile Suspensions"; J. Am. Chem. Soc., 1956, 60, 1218-1222.

- [142] - Van Haecht, J. L.; Bolipombo, M. e Rouxhet, P.G.; "Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* by Adhesion: Treatment of the Cells by Al Ions"; Biotechnol. Bioeng., 1985, 27, 217-224.
- [143] - Linke, W.F.; "Solubilities - Inorganic and Metal-Organic Compounds"; American Chemical Society, Washington D.C., 1965, p.521.
- [144] - Oliveira, M.G.; "Caracterização de Óxidos de Manganês(IV) Suportados em Polietileno"; Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP, 1987.
- [145] - Murray, J. W.; "The Interaction of Metal Ions at the Manganese Dioxide-Solution Interface", Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, 39, 505-519.
- [146] - Morgan, J. J. e Stumm, W.; "Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide", J. Colloid Interface Sci., 1964, 19, 347-359.
- [147] - Rodrigues, F. A.; "Tipos de Interação em Compósitos Polímero-Silicato e Técnicas de Caracterização (Térmicas, Mecânicas, etc.)", Exame Geral de Área - Doutorado - UNICAMP - 1993.
- [148] - McWilliam, I. G.; "Derivative Spectroscopy and its Application to the Analysis of Unresolved Bands"; Anal. Chem., 1969, 41, 674-676.
- [149] - O'Haver, T. C.; "Derivative and Wavelength Modulation Spectrometry"; Anal. Chem., 1979, 51, 91A-100A.
- [150] - Brame, E.G. e Grasselli, J.G.; "Infrared and Raman Spectroscopy"; Marcel Dekker, Inc., New York, 1977, p 400-409.
- [151] - Kauppinen, J. K.; Moffatt, D. J.; Mantsch, H. H. e Cameron, D. G.; "Fourier Transforms in the Computation of Self Deconvoluted and First-Order Derivative Spectra of Overlapped Band Contours"; Anal. Chem., 1981, 53, 1454-1457.
- [152] - O'Haver, T. C. e Begley, T.; "Signal-to-Noise Ratio in higher Order Derivative Spectrometry"; Anal. Chem., 1981, 53, 1876-1878.
- [153] - Whitbeck, M. R.; "Second Derivative Infrared Spectroscopy"; Appl. Spectrosc., 1981, 35, 93-95.

- [154] - Dixit, L. e Ram, S.; "Quantitative Analysis by Derivative Electronic Spectroscopy"; Appl. Spectrosc. Rev., 1985, 21, 311-418.
- [155] - Dowdy, S. e Wearden, S.; "Statistics for Research"; John Wiley & Sons - New York, 1985, Cap. 2.
- [156] - Raner, K. D.; Strauss, C. R.; Vyskoc, F. e Mokbel, L.; "A Comparison of Reaction Kinetics Observed under Microwave Irradiation and Conventional Heating"; J. Org. Chem., 1993, 58, 950-953.
- [157] - Emsley, J. "The Chemist's Quick Cookbook"; New Scientist, 1988, 12 November, 56- 60.
- [158] - Fatiadi, A. J.; "Evidence for Adsorption as the First Step in the Solid-State Oxidation of Benzenehexol with Active Manganese Dioxide"; J. Chem. Soc. B, Phys. Org., 1971, 889-894.
- [159] - Tonella, J. E. P.; "Cinética de Reações de Oxidação de Álcoois com MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub>-CuO Suportados sobre Crisotila"; Relatório Final de Pesquisa - Bolsa de Iniciação Científica CNPq, 1994.
- [160] - Goldman, I. M.; "Observation of a Large Isotope Effect in the Manganese Dioxide Oxidation of Benzyl Alcohol"; J. Org. Chem., 1969, 34, 3289-3295.
- [161] - Berkman, S.; Morrell, J.C e Egloff, G.; "Catalysis - Inorganic and Organic"; Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940.
- [162] - Yasuhiro, I.; "Tailored Metal Catalysts"; D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, 1986.
- [163] - Weissmehl, K.; "Industrial Organic Chemistry"; VCH Publishers, Weinheim, Alemanha, 1993.
- [164] - Zalma, R.; Bonneau, L.; Guignard, J. e Pezerat, H.; "Formation of Oxy Radicals by Oxygen Reduction Arising from the Surface Activity of Asbestos"; Can. J. Chem., 1987, 65, 2338-2341.
- [165] - Weitzman, S. A. e Graceffa, P.; "Asbestos Catalyzes Hydroxyl and Superoxide Radical Generation from Hydrogen Peroxide"; Arch. Biochem. Biophys., 1984, 228, 373-376.

- [166] - Giamello, E.; Calosso, L.; Fubini, B. e Geobaldo, F.; "Evidence of Stable Hydroxyl Radicals and Other Oxygen Radical Species Generated by Interaction of Hydrogen Peroxide with Magnesium Oxide"; J. Phys. Chem., 1993, 97, 5735-5740.
- [167] - Cusumano, J. A. e Low, M. J. D.; "Dual Interaction of Anisole with Surface Hydroxyls", Can J. Chem., 1969, 47, 3906.
- [168] - Cusumano, J. A. e Low, M. J. D.; "Interaction between Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Molecules: The Nature of the Adsorbate-Hydroxyl Interaction", J. Catal., 1971, 23, 21-4.
- [169] - Parizotto Jr., O.; "Crisotilas Naturais Brasileiras: Adsorção nos Sítios MgOH e Aplicações como Fase Estacionária para HPLC", Tese de Doutorado - UNICAMP - em andamento.

## APÊNDICE - I

## CHRYSOTILE ASBESTOS - CANA BRAVA MINE, BRAZIL

## AVERAGE TEST RESULTS

UNICAMP

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. INES JOEKES

| QUEBEC STANDARD TEST (oz)      | Grade<br>CB-5RL |
|--------------------------------|-----------------|
| 1/2 in.                        | 0.0             |
| 4 mesh                         | 1.0             |
| 10 mesh                        | 13.0            |
| Pan                            | 2.0             |
| BLAINE ( cm <sup>2</sup> /g )  | 10.444          |
| WET VOLUME ( ml )              | 800             |
| FILTRATION ( sec )             | 77              |
| GRIT ( % )                     | 0.1             |
| CRUDE ( % )                    | 17.6            |
| WASH TEST ( % )                | 50.7            |
| STRENGTH UNIT                  | -               |
| TURNER NEWALL CLASSIFIER ( % ) |                 |
| +7                             | 3.3             |
| +14                            | 9.6             |
| +25                            | 17.5            |
| +50                            | 11.5            |
| +200                           | 10.0            |
| -200                           | 48.0            |
| BAUER MC NETT ( % )            |                 |
| +4                             |                 |
| +14                            |                 |
| +35                            |                 |
| +200                           |                 |
| -200                           |                 |

Testing methods according to "Chrysotile Asbestos Test Manual" by Q.A.M.A.  
Results shown do not constitute a specification but may be considered as  
representative of the mentioned grades.

CB.FEVEREIRO/90

"Eu não temerei. O medo é o assassino da mente. Medo é a morte pequena que traz a obliteração. Enfrentarei meu medo. Não permitirei que ele passe sobre mim ou através de mim. E, quando ele se for, voltarei minha visão interna para olhar sua trilha. Por onde o medo passou nada restou, Apenas eu permaneço"

***Frank Herbert***