

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química



Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de
Mestrado, defendida em 9 de março de 1995 e
aprovada pela comissão julgadora

A handwritten signature in cursive script, likely of the author or a member of the committee.

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE TiO_2 SOBRE
CRISOTILA BRASILEIRA**

Dissertação de Mestrado

Carolina Vautier Teixeira Giongo



Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

1995



UNIDADE	IQ		
TELEFONADA	UNICAMP		
	0436e		
V.	Ex.		
	24382		
	433/95		
C	D	X	
		881100	
DATA	03.05.95		
Nº CSD			

CM-00068362-9

Giongo, Carolina Vautier Teixeira

Estudo da deposição de TiO_2 sobre crisotila brasileira

T/UNICAMP/G436e
DEVOLVER NOME LEIT. (24382/95)

*Ao José e à Fleur, meus
eternos cúmplices*

*Olhos atentos,
paciência inesgotável.*

*"But this dedication is for
others to read:
These are private words
addressed to you in
public". (T. S. Eliot)*

*"Aquela travessia durou só um instantezinho enorme.
Digo: o real não está nem na saída nem na chegada; ele
se dispõe pra gente é no meio da travessia".*

(João Guimarães Rosa)

AGRADECIMENTOS

- À *Inés* que, de todas as maneiras, manteve permanentemente acesa minha paixão por este trabalho.
- Ao *Zucone*, o "pai da criança".
- Aos amigos do grupo, em especial à *Merielen*, *Beibe*, *Nádia*, *Paulito*, *Rose*, *Anna*, *Osvaldo* e *Marcelo*, por esses dois anos de convivência e apoio intermitente.
- À *Val*, meu carinho e um agradecimento especial, pela a obtenção dos espectros FT-IR.
- À *Ercília*, pelo sorriso e palavras sempre carinhosas.
- À professora *Maria do Carmo Gonçalves*, pela obtenção das imagens no microscópio eletrônico de transmissão. À *Neusa*, pelas determinações das áreas superficiais específicas. Ao *Edgard*, pela obtenção dos espectros UV-vis.
- Ao *CNPq*, pelo apoio financeiro.
- Aos meus parentes, em especial ao *Tio Milton*, *Jota*, *Di* e *Rubão*, pelo constante interesse por esse trabalho.
- Ao meu grande amigo *Eds* e ao *Guilherme*, pelas palavras certas ditas nas horas certas.
- À *Giulis/Victor* e à *Minibi*, todo o amor que eu possa sentir.
- Ao *Daniel*, por me acompanhar e apoiar sempre. Pelas tantas horas de discussão, meu carinho, respeito, e amizade sinceros e eternos.
- Ao *John*, "voy a tener un mundo a la medida, donde seremos siempre un verano".

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE TiO₂ SOBRE CRISOTILA BRASILEIRA

Autora: Carolina Vautier Teixeira Giongo
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas -
CEP 13083-970, C.P.6154, Campinas, SP

RESUMO

Neste trabalho, foi investigada a deposição de partículas dispersas de TiO₂ sobre fibras de crisotila em função da quantidade de óxido e de fibras presentes no sistema, tempo de contato entre os dois materiais, temperatura, e força iônica do meio.

A deposição de TiO₂ sobre crisotila mostrou-se independente da quantidade de fibras presentes no sistema, e quantitativa na faixa de 0 a 2,5 g de óxido por g de crisotila. A presença de um eletrólito inerte conduziu a um aumento da quantidade de óxido depositada sobre as fibras, o que reflete a natureza eletrostática da interação TiO₂-crisotila. A remoção de apenas 14% de óxido de amostras de TiO₂/crisotila, após adição de uma espécie capaz de modificar as características superficiais do TiO₂ (o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, DBS), sugere que a interação entre os materiais não é exclusivamente eletrostática.

Foi observado que o aumento do tempo de contato entre as partículas e as fibras conduz a um aumento na quantidade depositada. A partir de 20 *min*, um estado estacionário é atingido. A temperatura não altera, de forma significativa, a deposição de TiO₂ sobre crisotila. As isotermas obtidas apresentam perfil semelhante ao de isotermas de alta afinidade tipo Langmuir, e foram linearizadas segundo o modelo clássico, visando a determinação de parâmetros termodinâmicos.

O TiO₂ suportado em crisotila apresentou atividade catalítica em reações de fotodegradação de DBS, conduzidas pela luz solar. Foi verificado que a eficiência do catalisador suportado é mantida numa segunda utilização.

A deposição de partículas de TiO₂ sobre fibras de crisotila, além de interessante do ponto de vista científico, pode constituir uma alternativa promissora para facilitar a separação deste óxido do meio reacional, em reações fotocatalíticas como, por exemplo, as que visam a purificação de efluentes contaminados por surfactantes.

DEPOSITION OF TiO₂ ON BRAZILIAN CHRYSOTILE

By Carolina Vautier Teixeira Giongo

Advisor: Prof. Inés Joeques

Institute of Chemistry - State University of Campinas -
CEP 13083-970, C.P.6154, Campinas, SP, Brazil

ABSTRACT

The deposition of dispersed particles of TiO₂ on brazilian chrysotile fibers was studied as a function of the amount of particles and fibers present in the system, time of contact between the materials, temperature and ionic strength.

The amount of TiO₂ deposited on chrysotile is independent of the chrysotile amount, and a quantitative relationship is observed in the range from 0 to 2.5 g of oxide per g of fibers. The addition of an inert electrolyte increased the amount of TiO₂ deposited on the chrysotile, showing the eletrostatic nature of the interaction between these materials. However, the detachment of only 14% of the oxide from samples of TiO₂/chrysotile sonicated in the presence of sodium dodecylbenzene sulphonate (DBS), suggests that the interaction between TiO₂ and chrysotile is not purely eletrostatic.

The deposition process is fast and quite reproducible, showing no dependence on oxide origin nor on oxide surface pretreatment. After 20 *min* of contact between the particles and the fibers, a steady-state is reached. The temperature does not affect significantly the amount of TiO₂ deposited on chrysotile. The deposition isotherms obtained are similar to the high affinity Langmuir isotherms, and were linearized according to they classical model, in order to obtain thermodynamic parameters. The optical *gap* of TiO₂ is unaffected by the deposition.

Titanium dioxide supported on chrysotile showed catalytic activity in photodegradation reactions of DBS, induced by sunlight. The efficiency of the supported catalyst is promising in applications as, for instance, the purification of effluents contaminated by surfactants.

ÍNDICE

I- INTRODUÇÃO	1
I.1- Deposição em sistemas particulados	1
I.1.1-Sistemas particulados mistos	2
I.1.2-Teorias empregadas no tratamento quantitativo de heterodispersões	3
I.1.3-Heterodeposição em sistemas particulados de carga oposta	5
- Aspectos de equilíbrio	5
- Aspectos cinéticos	8
I.2- TiO₂	10
I.2.1-Propriedades superficiais do TiO ₂	11
I.2.1-Propriedades fotocatalíticas do TiO ₂	12
I.3- Crisotila	14
I.3.1-Estrutura cristalina	15
I.3.2-Propriedades térmicas, mecânicas e químicas	16
I.3.3-Propriedades superficiais	17
I.3.4-Toxicidade da crisotila	19
I.4- Objetivos	20
II- EXPERIMENTAL	22
II.1- Materiais e equipamentos	22
-Crisotila	22
-TiO ₂	23
-Equipamentos básicos	24
II.2- Estudo da deposição de TiO₂ sobre crisotila	24
II.2.1-Tratamento para purificação e desfibrilização da crisotila	24
II.2.2-Tratamento para padronização da superfície das partículas de TiO ₂	25
II.2.3-Ensaio exploratório de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	26
II.2.4-Cinética de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	26
II.2.5-Efeito da variação da quantidade de crisotila na deposição de TiO ₂	27
II.2.6-Isotermas de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	27
II.2.7-Efeito da força iônica do meio na deposição de TiO ₂ sobre crisotila	28
II.2.8-Monitoramento do pH do meio em função do tempo de contato entre a crisotila e a dispersão aquosa de TiO ₂	28
II.2.9-Avaliação da estabilidade do TiO ₂ suportado em crisotila	28
II.2.10- Caracterização por espectroscopia FT-IR acoplada à microscopia ótica	29
II.2.11- Caracterização por espectroscopia de refletância difusa na região	

UV-vis	30
II.2.12- Caracterização do TiO ₂ suportado em crisotila por microscopia eletrônica de varredura	30
II.3- Aplicação do TiO₂ suportado em crisotila em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico	30
II.3.1- Metodologia básica empregada na realização das reações de fotodegradação de DBS	30
II.3.2- Monitoramento das reações de fotodegradação de DBS	31
II.3.3- Ensaio exploratório: avaliação do tipo de fonte de radiação empregada nas reações de fotodegradação	31
II.3.4- Avaliação da eficiência do TiO ₂ suportado em crisotila nas reações de fotodegradação	32
II.3.5- Obtenção de curvas de cinética de fotodegradação de DBS	32
II.3.6- Reaproveitamento do catalisador suportado em crisotila na fotodegradação de DBS	32
II.3.7- Avaliação do catalisador suportado em crisotila após reação de fotodegradação	33
III- RESULTADOS	34
III.1- Estudo da deposição de TiO₂ sobre crisotila	34
III.1.1- Ensaio exploratório de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	34
III.1.2- Cinética de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	36
III.1.3- Efeito da variação da quantidade de crisotila na deposição de TiO ₂	38
III.1.4- Isotermas de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	40
III.1.5- Efeito da força iônica do meio na deposição de TiO ₂ sobre crisotila	47
III.1.6- Monitoramento do pH do meio durante o processo de deposição de TiO ₂ sobre crisotila	49
III.1.7- Avaliação da estabilidade de suspensões de TiO ₂ suportado em crisotila	50
III.1.8- Caracterização por espectroscopia FT-IR acoplada à microscopia ótica	51
III.1.9- Caracterização por espectroscopia de refletância difusa na região UV-vis	55
III.1.10- Caracterização do TiO ₂ suportado em crisotila por microscopia eletrônica de varredura	60
III.2- Aplicação do TiO₂ suportado em crisotila em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico	61
III.2.1- Monitoramento das reações de fotodegradação de DBS	61
III.2.2- Ensaio exploratório: avaliação do tipo de fonte de radiação em-	

pregada nas reações de fotodegradação	62
III.2.3-Avaliação da eficiência do TiO_2 suportado em crisotila nas reações de fotodegradação	64
III.2.4-Curvas de cinética de fotodegradação de DBS catalisadas por TiO_2 /crisotila.....	66
III.2.5-Reaproveitamento do catalisador suportado em crisotila na fotodegradação de DBS	68
III.2.6-Avaliação do catalisador suportado em crisotila após reação de fotodegradação	68
IV- DISCUSSÃO	70
IV.1- Deposição de partículas dispersas de TiO_2 sobre fibras de crisotila .	70
- Evidências sobre a interação entre as partículas e as fibras	70
- Efeito da temperatura na deposição de TiO_2 sobre crisotila	73
IV.2- Aplicação do TiO_2 suportado em crisotila em reações de fotodegradação de DBS	75
V- CONCLUSÕES	79
- Deposição de TiO_2 sobre crisotila	79
- Fotodegradação de DBS catalisada por TiO_2 /crisotila	80
VI- REFERÊNCIAS	81
APÊNDICE	89

I- INTRODUÇÃO

Esta tese trata de alguns aspectos da deposição de partículas dispersas de dióxido de titânio sobre fibras de crisotila. A deposição de partículas dispersas sobre superfícies sólidas tem sido objeto de estudos em nosso grupo de pesquisa, podendo ser citados, como exemplos, os trabalhos de coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro [1], e de deposição de óxidos metálicos (MnO_2 , MnO_2-CuO e Sb_2O_3) e ouro coloidal sobre fibras de crisotila [2]. O grupo de pesquisa também tem se dedicado à investigações sobre a interação da crisotila com compostos orgânicos e inorgânicos. [2-6]

A introdução está dividida em quatro seções, que pretendem abordar resumidamente alguns temas relacionados ao trabalho desenvolvido. A primeira seção trata da deposição em sistemas particulados mistos; a segunda e a terceira seções apresentam, respectivamente, uma breve descrição do TiO_2 e da crisotila; a quarta seção expõe os objetivos do trabalho.

I.1- Deposição em sistemas particulados

O fenômeno de deposição em sistemas particulados tem sido amplamente estudado em decorrência de sua importância central em aplicações tecnológicas diversas, tais como aglomeração de partículas em dispersões, processos de separação de minerais, coesão entre pós e solos, processos de purificação de água, formulação de tintas e fármacos, processos de detergência e imobilização de partículas com atividade catalítica. Há também um crescente interesse científico pelo fenômeno, oriundo de sua considerável complexidade.

Comumente, considera-se que a deposição de partículas suspensas sobre superfícies sólidas envolva duas etapas: transporte das partículas suspensas para regiões vizinhas à superfície do substrato e fixação das mesmas a ele.

O processo de transporte geralmente inclui três diferentes mecanismos, os quais são, tradicionalmente, referidos como: difusão, interceptação e deposição gravitacional. A maioria dos modelos prediz

que, em ausência de quaisquer forças externas, partículas dispersas maiores que cerca de $1 \mu\text{m}$ se aproximam do substrato por interceptação e deposição gravitacional; partículas menores são efetivamente transportadas por difusão. [7]

As forças coloidais que governam a fixação das partículas dependem de propriedades superficiais dos materiais que compõem o sistema, sendo essencialmente de mesma natureza que as envolvidas na interação entre moléculas muito menores ou íons e substratos sólidos, isto é: forças eletrostática, de van der Waals, de solvatação [8], e química.

I.1.1- Sistemas particulados mistos

Grande parte dos trabalhos relacionados à sistemas particulados trata de sóis constituídos de um único tipo de partícula. No entanto, a maioria das dispersões ocorrentes na natureza ou de interesse tecnológico são compostas de partículas as quais diferem quanto ao tamanho, forma, composição, carga e potencial elétrico superficial, e outras propriedades.

Numa dispersão mista constituída por partículas que diferem efetivamente quanto ao tamanho, o número de partículas de menor tamanho deve ser bem superior ao de partículas maiores presentes no sistema, a fim de que efeitos significativos possam ser observados. Em dispersões do referido tipo, espera-se que ocorra adsorção das partículas menores sobre as maiores, ou heterocoagulação, ou coagulação seletiva. Se a dispersão mista contiver partículas com tamanhos comparáveis, informações podem ser obtidas a partir de quantidades similares dos materiais envolvidos. Nestes sistemas, somente heterocoagulação ou coagulação seletiva podem ocorrer. [9]

As cargas e os potenciais elétricos superficiais dos componentes de uma dispersão mista apresentam função importante no processo de deposição. Partículas de carga elétrica oposta sofrem atração mútua, enquanto que partículas de mesma carga repelem umas às outras. O mesmo raciocínio não pode ser aplicado com respeito ao potencial elétrico, uma vez que partículas diferentes com o mesmo sinal de

potencial superficial podem atrair umas às outras, e partículas com sinais de potencial opostos podem sofrer repulsão mútua. Conseqüentemente, a interpretação e predição do comportamento de dispersões mistas é consideravelmente complicado. [9]

1.1.2- Teorias empregadas no tratamento quantitativo de heterodispersões

Fenômenos observados em dispersões constituídas de partículas diferentes podem ser tratados quantitativamente através do emprego de teorias adequadas da dupla camada elétrica, na ausência de interações específicas.

A teoria DLVO (Deryagin, Landau, Verwey e Overbeek) [10-12] da estabilidade coloidal considera que a energia potencial total de interação entre as partículas suspensas resulta da soma de dois tipos distintos de energia:

-energia potencial atrativa, relacionada à interações de London-van der Waals normais à interface, que dependem da natureza das partículas e do meio de dispersão.

-energia potencial repulsiva, de natureza eletrostática (oriunda da superposição das duplas camadas elétricas associadas às partículas envolvidas); a energia repulsiva é determinada pelas características das duplas camadas elétricas na interface partícula/meio de dispersão.

Ambas energias são estimadas em termos da distância interpartículas.

Apesar de ter sido desenvolvida para descrever sistemas constituídos de partículas de um único tipo (raios iguais, mesmo potencial superficial ou mesma constante de Hamaker), a DLVO foi utilizada por Vincent e colaboradores para explicar qualitativamente alguns de seus dados referentes à interação entre partículas de poliestireno de raios efetivamente diferentes e carga elétrica oposta. [13]

A teoria HHF (Hogg, Healy e Fuersteneau) [14], uma extensão da DLVO para sistemas multicomponentes, tem sido empregada para

interpretar a maioria dos estudos de heterocoagulação e adsorção/dessorção em sistemas particulados mistos, por ser uma teoria simples e de fácil aplicação. Esta teoria parte, no entanto, de alguns pressupostos que a tornam inadequada a muitos sistemas:

- os potenciais superficiais das partículas envolvidas são relativamente baixos (iguais ou inferiores a 25 mV).
- a espessura das duplas camadas elétricas é pequena se comparada aos raios das partículas.
- a distância interpartículas é inferior aos raios das mesmas.
- os potenciais elétricos superficiais das partículas permanecem, supostamente, constantes durante a superposição das duplas camadas elétricas.

De acordo com Matijevic [9], invariavelmente as energias potenciais eletrostáticas calculadas segundo a HHF são consideravelmente superiores aos valores verificados experimentalmente. Hansen e Matijevic [15] atribuíram esta discrepância às limitações da HHF, que supõe baixos potenciais superficiais e distâncias de separação interpartículas subestimadas.

O modelo BMRF (Barouch, Matijevic, Ring e Finlan) [16], que examina a interação entre duplas camadas elétricas de partículas coloidais esféricas diferentes em termos da equação bidimensional de Poisson-Boltzmann, foi comparado à HHF na interpretação e predição de alguns sistemas heteroparticulados, mostrando-se mais eficiente na descrição dos dados experimentais (os valores de energia potencial eletrostática calculados através da BMRF apresentaram maior concordância com os dados experimentais). [7, 9, 15]

Outras teorias foram desenvolvidas para interpretar a interação entre heteropartículas dispersas, baseadas na premissa de que não os potenciais superficiais, mas sim as cargas superficiais devem ser consideradas constantes durante a superposição das duplas camadas elétricas. [17, 18]

Contudo, a suposição de que os potenciais ou cargas superficiais são mantidos constantes durante a interação não reflete o que ocorre

com muitos sistemas, os quais incluem superfícies como as de óxidos e látexes [19]. A energia potencial de interação deve encontrar-se no intervalo entre duas situações limitantes:

- cargas superficiais são mantidas constantes durante a interação.
- potenciais superficiais são mantidos constantes durante a interação. [8]

I.1.3- Heterodeposição em sistemas particulados de carga oposta

A maioria das investigações realizadas sobre interações entre heteropartículas de carga oposta diz respeito a aspectos cinéticos e de equilíbrio, os quais serão brevemente comentados a seguir.

- Aspectos de equilíbrio

Em geral, estudos sobre os aspectos de equilíbrio destas heterodispersões enfocam observações experimentais sobre a interação entre as partículas em função da temperatura, pH e força iônica do meio.

São frequentes os trabalhos nos quais a heterocoagulação de partículas pequenas sobre partículas grandes de carga oposta é expressa através de isotermas de adsorção. Muitos destes trabalhos tratam as isotermas segundo o modelo clássico, originariamente desenvolvido para analisar adsorção em interfaces sólido/gás, proposto por Langmuir [13, 15, 20-22]. Bleier e Matijevic [23] analisaram as isotermas de adsorção de látex sobre sílica ludox HS através da expressão empírica proposta por Freundlich, também originariamente obtida para análise de adsorção em interfaces sólido/gás.

Vincent e colaboradores [13, 20, 21] realizaram uma série de estudos sobre aspectos de deposição de partículas pequenas de latex de poliestireno em partículas maiores, também de látex de poliestireno, mas de carga oposta, através da obtenção de isotermas de adsorção em função da temperatura e da força iônica do meio. Os autores analisaram seus resultados em termos de um balanço entre a interação atrativa "normal", ocorrida entre as partículas pequenas e as grandes, e a interação "lateral", ocorrida entre as partículas menores vizinhas

adsorvidas sobre a superfície das maiores. Muitos dos experimentos foram conduzidos mediante o recobrimento prévio das partículas (tanto das grandes quanto das pequenas) com uma camada de polímero neutro e solúvel em água, o poli(vinil-álcool), (PVA). A presença deste polímero, como será relatado, estabiliza a dispersão mista por intermédio de uma interação estérica entre as partículas.

Nas investigações sobre a adsorção em função da temperatura (em presença de PVA e de eletrólito inerte) [21], os referidos autores constataram um aumento da adsorção no equilíbrio, ou seja, no patamar das isotermas obtidas, com o aumento da temperatura. Em geral, um comportamento inverso a este é verificado em casos de adsorção molecular em interfaces sólido/gás. Não obstante, resultados semelhantes a estes podem ser observados na adsorção de macromoléculas a partir de soluções.

Um aumento da adsorção com o aumento da temperatura implica em adsorção endotérmica e/ou num ganho positivo na entropia do sistema com a adsorção. Apesar de Vincent e colaboradores terem constatado um aumento na adsorção com o aumento da temperatura, obtiveram um valor negativo para a entalpia, o que mostra que o processo por eles estudado é exotérmico. No entanto, uma forte dependência da entalpia com a temperatura foi verificada: um aumento da temperatura provocava um aumento na entalpia de adsorção. Segundo os autores, este aumento reflete a ocorrência de mudanças nas forças de interação "normal" e "lateral" entre o substrato (partículas maiores e negativas de poliestireno) e as partículas pequenas e positivas de poliestireno.

Enzweiler [1], em estudos sobre a coagulação mútua de ouro coloidal com óxido de ferro (realizados em ausência de eletrólito inerte), também obteve um valor negativo para a entalpia de adsorção, apesar de ter observado um aumento da adsorção das partículas pequenas de ouro sobre o óxido de ferro com o aumento da temperatura. Entretanto, constatou uma aparente diminuição da entalpia com o aumento da temperatura. Tal diminuição foi supostamente atribuída às interações laterais repulsivas entre as partículas de ouro vizinhas adsorvidas, as

quais impossibilitariam que um número cada vez maior de partículas ocupasse uma dada área superficial de óxido.

Hansen e Matjevic [15] obtiveram um valor positivo para a entalpia do processo de adsorção (em presença de eletrólito inerte) de partículas de látex de polímero carboxilado sobre hidróxido de alumínio, verificando a existência uma dependência da entalpia em relação à temperatura (um aumento da temperatura provocava diminuição no valor da entalpia). Os autores relacionaram a dependência à mudanças no mínimo principal da energia potencial total em função da distância interpartículas.

Vincent e colaboradores [20] investigaram a deposição das partículas pequenas e positivas de poliestireno sobre as partículas maiores (de carga oposta), ambas não recobertas por PVA, à temperatura constante e em função da força iônica do meio. Observaram que as isotermas obtidas apresentavam perfil semelhante ao perfil de isotermas de alta afinidade em toda a faixa de concentração de eletrólito inerte avaliada, a qual se situava abaixo da concentração de coagulação crítica das partículas de látex, c_{cc} . O recobrimento da superfície das partículas maiores pela menores, verificado no patamar das isotermas, aumentava com o aumento da concentração de eletrólito. Sob a condição de maior concentração de eletrólito usada, o valor experimental da adsorção no patamar situava-se próximo a um valor calculado, que supunha recobrimento total da superfície disponível das partículas maiores pelas menores.

Por outro lado, as isotermas obtidas a partir de partículas recobertas com PVA (na mesma faixa de concentração de eletrólito avaliada em ausência de PVA) apresentavam perfil de alta afinidade somente para concentrações de eletrólito inerte inferiores a um certo valor crítico, c^* . Um perfil de baixa afinidade (em forma de S) era observado para as isotermas obtidas acima de c^* . A análise destes resultados permitiu que os autores verificassem que a magnitude da interação atrativa "normal" decrescia com o aumento da força iônica do meio. A interação líquida "lateral" era repulsiva à concentrações de eletrólito abaixo de c^* , e atrativa acima deste valor. Quando a interação líquida "lateral" era repulsiva (abaixo de c^*) o máximo de adsorção,

verificado no patamar das isothermas, era efetivamente inferior ao valor calculado, supondo recobrimento máximo da superfície das partículas grandes. Acima de c^* , a atração "lateral" entre as partículas menores vizinhas conduzia à formação de agregados bidimensionais, o que, segundo os autores, poderia explicar o perfil de baixa afinidade apresentado pelas isothermas obtidas sob estas condições. [20]

Vincent e colaboradores [20] concluíram então que, em ausência de PVA, a adsorção de partículas pequenas positivas de poliestireno sobre partículas maiores e negativas era irreversível, tornando-se reversível quando da presença deste polímero.

A reversibilidade da adsorção em sistemas particulados mistos é frequentemente observada como consequência da adição de espécies capazes de modificar características superficiais das heteropartículas. Bougley e colaboradores [24], por exemplo, obtiveram isothermas de adsorção de partícula de poliestireno sobre fibras de nylon com perfil de baixa afinidade, sob condições de pH e força iônica nas quais as superfícies de ambos materiais encontravam-se opostamente carregadas.

Alinec e colaboradores [25], que estudaram a deposição de partículas de poliestireno sobre fibras de celulose, constataram irreversibilidade na adsorção em ausência de um surfactante não iônico. Em presença do surfactante, a adsorção tornava-se reversível e as partículas de poliestireno podiam ser removidas das fibras por cisalhamento.

- Aspectos cinéticos

Investigações sobre aspectos cinéticos de fixação e desprendimento de heteropartículas de carga oposta podem fornecer importantes informações sobre o perfil da energia de interação. [26]

Também é frequente o tratamento de dados de cinética de adsorção através de equações diferenciais baseadas no modelo de Langmuir [21, 22, 27], o qual usualmente assume uma homogeneidade na energia dos sítios adsorptivos e a existência de um excesso de partículas disponível para o recobrimento total da superfície adsorvente.

Párkány-Berka e Joó [22] verificaram que curvas de cinética de deposição de sós de óxido e hidróxido de ferro sobre alumina não eram linearizadas através de uma equação diferencial baseada no modelo de Langmuir, o que foi atribuído à alta heterogeneidade da superfície de alumina. Segundo Harley e colaboradores [27], a não linearização de curvas de cinética por equações baseadas no modelo de Langmuir reflete variações da constante de velocidade de adsorção em função da fração de cobertura da superfície adsorvente.

Alinec e colaboradores [28] desenvolveram uma equação para descrever a cinética de deposição de partículas de argila sobre fibras de madeira, de carga oposta. Esta equação é aplicável tanto à situações onde há um excesso, quanto à situações onde há insuficiência de partículas disponíveis para o recobrimento total da superfície adsorvente.

Os referidos autores tratam a cinética de deposição como uma colisão entre as fibras e as partículas de argila. Inicialmente, estão presentes no sistema N_0 partículas e N_f fibras por unidade de volume. Como as partículas e as fibras têm cargas opostas, é suposto que as partículas colidam apenas com as fibras e, após a colisão, permaneçam atadas à elas. O número de fibras é assumido como sendo invariante com o tempo de contato. Desta forma, o número de partículas depositadas sobre as fibras em função do tempo pode ser descrito pela equação diferencial

$$d\theta/dt = \alpha_0 k_{12} N_f (\beta - \theta) (1 - \theta) \quad (1)$$

onde:

- θ é a fração de cobertura da superfície.
- β reflete a razão entre o número de partículas presentes e o número máximo de partículas que podem ser depositadas, N_0/N_{max} .
- α_0 é um fator de eficiência de colisão.
- k_{12} é a constante de velocidade.

O parâmetro β é de particular importância em sistemas contendo um número de partículas presentes inferior ao número máximo de partículas que podem ser depositadas. Este termo não é incluído na análise de Langmuir.

Quando $t \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$, a equação 1 é reduzida a

$$\theta = \alpha_0 k_{12} N_f t \quad (2)$$

A solução da equação 1 é dada pela expressão

$$\theta = \{1 - \exp[(1-\beta) \alpha_0 k_{12} N_f t]\} / \{1 - \beta^{-1} \exp[(1-\beta) \alpha_0 k_{12} N_f t]\} \quad (3)$$

que é válida tanto para descrever a taxa de deposição em sistemas onde $\beta < 1$, quanto para descrever sistemas onde $\beta > 1$.

Neste trabalho, foi avaliado o ajuste da equação desenvolvida por Alince e colaboradores [28] às curvas experimentais de cinética de deposição de partículas dispersas de TiO_2 sobre fibras de crisotila.

1.2- TiO_2

O TiO_2 é um óxido metálico semicondutor que, na natureza, apresenta-se cristalizado sob três formas: anatase, rutilo e broquita. As formas anatase e rutilo são frequentes, enquanto que a forma broquita é encontrada excepcionalmente. Qualquer uma delas pode ser obtida artificialmente e, quando estão em seu estado puro, possuem coloração branca. A forma anatase possui densidade variando entre 3,82 e 3,95 g/cm^3 . [29]

O anatase e o rutilo são amplamente empregados como pigmento para tintas e papéis. Ambas as formas, especialmente o anatase, apresentam atividade fotocatalítica, podendo ser utilizadas como

catalisadores em reações de oxidação de compostos orgânicos ou redução de compostos inorgânicos. [30]

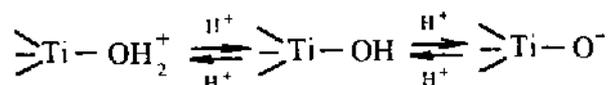
I.2.1- Propriedades superficiais do TiO₂

As propriedades ácido/base de superfícies de óxidos metálicos são de considerável importância para a elucidação de suas propriedades adesivas, bem como para o entendimento do envolvimento de grande parte dos mesmos em processos catalíticos heterogêneos.

A acidez de um sólido imerso em água é usualmente caracterizada por seu ponto isoelétrico, *iep*, que corresponde ao pH no qual o sólido imerso, possui carga elétrica superficial líquida nula no plano de cisalhamento (pH no qual a concentração de cargas positivas e negativas é igual na superfície).

Segundo Parks [31], os grupos hidroxila na superfície de óxidos metálicos suspensos em água podem atuar tanto como ácido quanto como base de Brønsted. Em outras palavras, podem apresentar carga superficial líquida tanto positiva quanto negativa, dependendo da concentração de íons hidroxônio presentes.

O comportamento anfotérico de partículas de TiO₂ dispersas em água é governado pelo seguinte equilíbrio:



O ponto isoelétrico do TiO₂ em meio aquoso varia de 4,8 a 5,6 [32], o que significa que, em termos práticos, se partículas deste óxido estiverem dispersas em soluções aquosas com pH acima desta faixa, apresentarão carga líquida superficial negativa, o que as torna passíveis de atração por superfícies que, sob as mesmas condições, apresentem carga líquida superficial positiva.

1.2.2- Propriedades fotocatalíticas do TiO_2

Um número considerável de óxidos metálicos semicondutores (TiO_2 , VO_2 , CuO_2 , YO_2 , MoO_2 , SbO_2 , SnO_2 , por exemplo) é fotossensível e pode iniciar reações redox de adsorbatos. [33]

A fotoatividade apresentada por muitos óxidos semicondutores é conhecida pelos químicos há várias décadas. No entanto, a realização de estudos sistemáticos sobre a atividade interfacial redox dos mesmos foi impulsionada apenas após Fujishima e Honda, em 1972, terem observado que a irradiação de um eletrodo constituído por um único cristal semiconductor de TiO_2 era capaz de decompor água, produzindo O_2 e H_2 . [34]

O TiO_2 é o fotocatalisador que apresenta maior eficiência na degradação oxidativa de compostos orgânicos, sendo ativo não só em soluções aquosas, mas também em solventes inertes não aquosos.

Um semiconductor possui um intervalo de energia ("gap") separando uma série de estados eletrônicos preenchidos e com energias bastante próximas, denominada banda de valência, de uma série de estados eletrônicos vazios, também com energias bastante próximas, chamada banda de condução.

A fotoexcitação de um semiconductor desloca um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco. Devido à existência do "gap", a relaxação do estado fotoexcitado é muito mais lenta com respeito à de um metal, uma vez que a recombinação entre o elétron e o buraco fotogerados é dificultada por este intervalo.

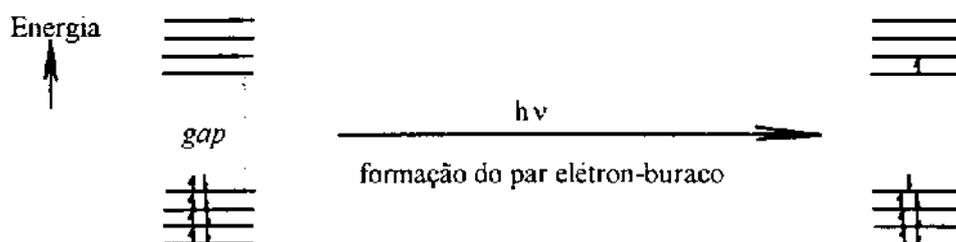


Figura 1. Formação do par elétron-buraco num semiconductor.

Na maioria dos semicondutores, a banda de valência encontra-se com potenciais bastante positivos (+ 2,0 a + 3,5 V, em relação a um eletrodo saturado de calomelano, *SCE*), enquanto que a banda de condução encontra-se com potenciais modestamente negativos (0 a - 1,0 V, com respeito a um *SCE*). Portanto, é termodinamicamente viável que um semicondutor oxide diretamente vasta maioria dos compostos orgânicos através do buraco fotogerado. Também é possível que o buraco oxide moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, gerando radicais livres hidroxila, os quais podem iniciar reações de oxidação secundárias em ausência de radiação. Adicionalmente, o potencial redutor apresentado pela banda de condução, embora discreto, é suficiente para que o elétron fotogerado promova a redução direta de muitos íons metálicos, ou a redução do O₂ biodisponível a radicais superóxido, que por sua vez podem iniciar reações secundárias de redução destes íons. [34]

Numa cela fotoeletroquímica, quando um eletrodo semicondutor é conectado a um contraeletrodo metálico, oxidações irão ocorrer na superfície do semicondutor e reduções, na superfície metálica. A força diretora necessária para estes processos é fornecida pela radiação incidente no sistema. A eficiência das reações redox irá depender da competição entre o processo de bloqueio do elétron ou o buraco fotogerados, e o processo no qual elétron-buraco se recombina. [34]

Bard [35] foi o primeiro pesquisador a reconhecer a possibilidade de celas fotoeletroquímicas e partículas de semicondutores atuarem de forma bastante similar. Partículas de semicondutores podem ser consideradas celas fotoeletroquímicas miniaturizadas, nas quais o "fio" de conexão entre o semicondutor irradiado (o anodo) e o contraeletrodo metálico (o catodo) é infinitamente pequeno, ou seja, idêntico à banda de condução do material. Assim, é possível distinguir espacialmente sítios oxidantes e redutores numa única partícula de semicondutor. Bard e Kraeutler [36] mostraram que substratos orgânicos podem ser oxidados por simples irradiação de partículas de semicondutores.

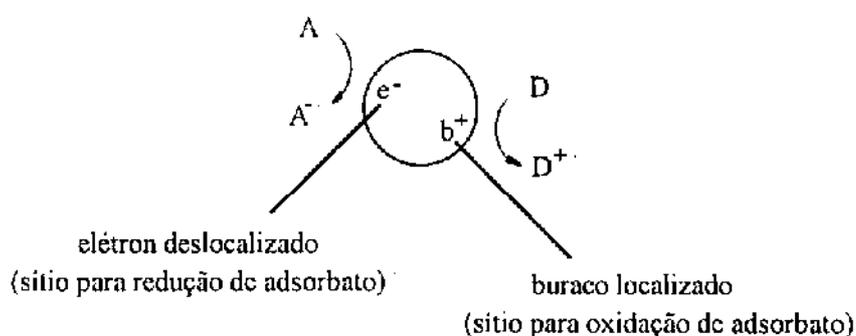


Figura 2. Separação espacial de sítios oxidantes e redutores numa partícula de semicondutor fotoexcitado.

Uma série de estudos recentes tem mostrado que a atividade fotocatalítica de partículas semicondutoras imobilizadas em polímeros orgânicos, vesículas, membranas, zeólitos e argilas, ou como finos filmes depositados sobre lâminas de vidro ou metais, é mantida. [37]

As partículas fotocatalíticas imobilizadas podem ser úteis no desenvolvimento de reatores contínuos (em fluxo), os quais seriam empregados na realização de reações redox.

1.3- Crisotila

Os termos asbestos ou amianto são designações comerciais atribuídas a silicatos fibrosos encontrados na natureza, os quais se diferenciam quanto à composição química e estrutura cristalina, podendo ser classificados, de acordo com esta última, como:

- anfíbios: crocidolita, amosita, antífolita, termolita e actinolita.
- serpentinas: antigorita, picrolita e crisotila. [38]

Dentre as variedades de minerais asbestiformes, a crisotila é a de maior importância comercial, uma vez que representa cerca de 96% da produção mundial de amianto.

A crisotila é um silicato de magnésio fibroso de fórmula química $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [39], cuja formação está, provavelmente, relacionada à modificações metamórficas ocorridas em rochas ultrabásicas de origem vulcânica. [40]

1.3.1- Estrutura cristalina

Do ponto de vista estrutural, a crisotila apresenta uma estrutura única e altamente organizada, constituída tipicamente de 16 a 18 bicamadas de brucita-silicato, enroladas coaxialmente, as quais formam uma fibrila [41]. O empacotamento de fibrilas em feixe dá origem a uma fibra de crisotila.

Cada bicamada possui espessura de cerca de $7,3 \text{ \AA}$, e é arranjada hexagonalmente, sendo composta por uma lâmina ou folha tetraédrica de silicato e por uma lâmina octaédrica de brucita, $-\text{Mg}(\text{OH})_2-$. Apenas de um lado, duas a cada três hidroxilas da lâmina de brucita encontram-se substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraédros de SiO_4 , os quais situam-se todos voltados para o mesmo lado. Devido às diferenças nas dimensões das lâminas de brucita e silicato (numa cela orto-hexagonal, $a = 5,4 \text{ \AA}$ e $b = 9,3 \text{ \AA}$ para a brucita, e $a = 5,0 \text{ \AA}$ e $b = 8,7 \text{ \AA}$ para o silicato), ocorrem tensões na rede cristalina, que são aliviadas pelo enrolamento da bicamada, ficando a lâmina de brucita voltada para o lado externo da curvatura. Este tipo de estrutura confere às fibrilas uma morfologia tubular ôca.

As fibrilas possuem diâmetro externo variando entre 15 e 50 nm . No caso da crisotila empregada neste trabalho, proveniente de Minaçu (GO), as fibrilas possuem diâmetro de 50 nm , tendo as paredes espessura de 75 Å .

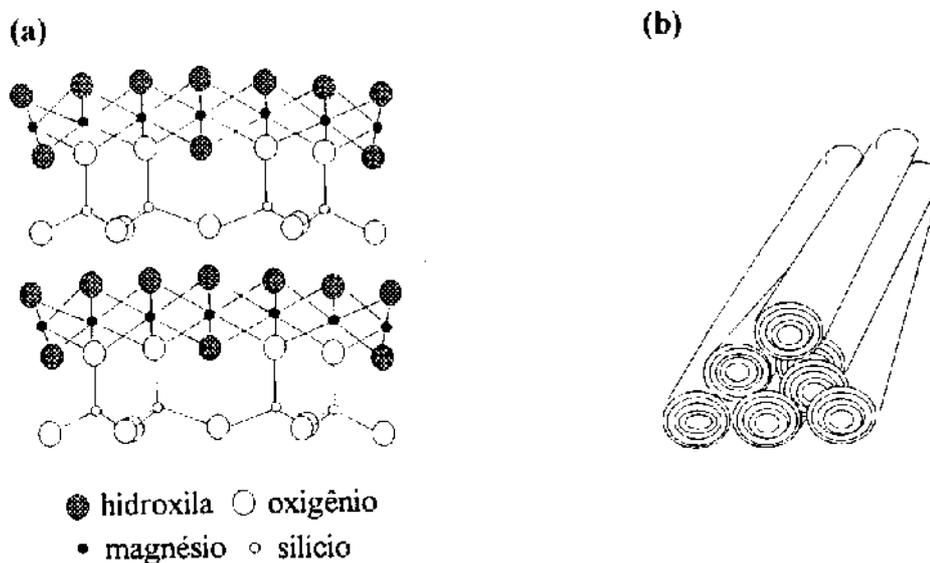


Figura 3. Representações esquemáticas (a) de parte de duas das bicamadas que compõem uma fibrila de crisotila e (b) do empacotamento de fibrilas em feixe, formando uma fibra de crisotila.

1.3.2- Propriedades térmicas, mecânicas e químicas

As boas propriedades térmicas e mecânicas, bem como a resistência ao intemperismo, apresentadas pela crisotila são responsáveis pela aplicação deste material em processos industriais diversos. A crisotila é amplamente empregada nas indústrias de fibrocimento (principal consumidora), de materiais poliméricos e de papel, que a utilizam como carga e reforço. Também é utilizada na indústria têxtil, principalmente na confecção de produtos a prova de fogo, e na indústria automotiva, como matéria prima para a confecção de freios e embreagens.

A crisotila é bastante resistente ao sol, sendo dificilmente passível de oxidação ou reação com ozônio. É bastante estável à temperaturas de até 450°C. Acima de 450°C, o hidróxido de magnésio superficial é

irreversivelmente convertido a óxido de magnésio e as fibras tornam-se quebradiças. [4]

Fibras de crisotila apresentam flexibilidade elevada e, conseqüentemente, uma razoável resistência a impacto. Tanto sua resistência à tração, quanto seu módulo elástico são altos. [42]

Do ponto de vista químico, a crisotila é pouco resistente a ataques por ácidos fortes (ácidos fortes dissolvem a camada de brucita decompondo as fibras). De forma similar, em meios altamente básicos ($\text{pH} > 10$), a dissolução da camada de silicato conduz ao desenrolamento das fibras.

1.3.3- Propriedades superficiais

A crisotila possui propriedades superficiais muito interessantes, que permitem a utilização deste material em aplicações mais nobres como, por exemplo, na fabricação de filtros empregados em indústrias farmacêuticas e de alimentos (principalmente na fabricação de bebidas).

Suspensões aquosas de crisotila, em ausência de CO_2 , possuem $\text{pH} 10,3$, valor este que é semelhante ao obtido para suspensões aquosas de hidróxido de magnésio, sob as mesmas condições [43]. O produto de solubilidade determinado para fibras de crisotila é também da mesma ordem de grandeza do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio, $K_{ps} = 10^{-11}$ [44]. Tais semelhanças não chegam a ser surpreendentes, visto que a superfície das fibras é essencialmente constituída por $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Martinez e Zucker [45] realizaram estudos sobre o potencial zeta da crisotila, através do método de potencial de fluxo. A obtenção de uma curva de potencial zeta em função do pH permitiu que os autores verificassem que no intervalo de pH de 2 a 12, as fibras de crisotila dispersas em meio aquoso apresentavam carga líquida superficial positiva. Um aumento considerável no potencial era observado na faixa de pH entre 3 e 7, o qual foi atribuído à exposição de íons Mg^{+2} , decorrente da remoção de grupos hidroxila superficiais. A ocorrência do ponto isoelétrico foi constatada a $\text{pH} 11,8$. Deste modo, como em meio aquoso a crisotila apresenta potencial zeta positivo numa larga faixa de

pH, será passível de atrair ou ser atraída eletrostaticamente por superfícies com carga superficial negativa.

Bonneau e colaboradores [46, 47] revelaram a existência de alta densidade de sítios ativos na superfície da crisotila, os quais são fundamentalmente doadores de um ou dois elétrons (sítios básicos), o que sugere que o material é capaz de apresentar uma importante atividade em fenômenos de adsorção e/ou fenômenos catalíticos. Tais sítios básicos estão essencialmente localizados nas superfícies laterais das fibras, que constituem domínios ricos em hidroxilas de baixa coordenação, resultantes da ruptura de ligações entre átomos destas superfícies [46]. A densidade de sítios básicos da crisotila é muito semelhante à obtida para catalisadores clássicos (alumina, ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, alumina-silica). [47]

Diversos estudos têm sido realizados para avaliar a atuação da crisotila como suporte de catalisador e/ou catalisador.

Cozak e DeBlois [41] estudaram reações de hidrogenação de olefinas lineares e cíclicas empregando fibras de crisotila natural e fibras tratadas com titanoceno, constatando a maior atividade e seletividade das fibras não tratadas em relação às tratadas com titanoceno na hidrogenação do 1-octeno.

Zalma e colaboradores [48] obtiveram sucesso no emprego da crisotila como suporte de magnetita em processos de hidrodessazotação do indol (C₈H₇N).

Lévesque e colaboradores [49] utilizaram um compósito asbestos (crisotila)/zeolita ZSM-5 como catalisador em reações de conversão de metanol em olefinas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, verificando a seletividade do mesmo.

Em nosso grupo de pesquisa um importante resultado foi obtido por Zucchetti [2], que avaliou a crisotila como suporte para MnO₂ em reações de oxidação de benzidrol a benzofenona, obtendo um rendimento de 100% após 3 *min* de exposição do álcool à radiação de microondas, em presença do catalisador suportado.

1.3.4- Toxicidade da crisotila

Foi mencionado anteriormente que o amianto crisotila é matéria-prima básica em muitos processos industriais. No entanto, utilização deste material está atrelada a uma polêmica, relacionada à sua associação a três graves doenças: asbestose (uma pneumoconiose), câncer de pulmão e mesotelioma (um tipo raro de câncer).

Muitos movimentos, como o *Ban Asbestos* (criado pelo *European Green Movement*), propõe o banimento universal de minas de todo e qualquer tipo de amianto e de indústrias que o utilizam, bem como sua remoção imediata das construções públicas. Tais movimentos alertam a população sobre os riscos que o mineral pode causar à saúde. Entretanto, há inúmeras contradições entre resultados de pesquisas científicas sobre a toxicidade do amianto e o que pregam os movimentos que lutam pelo seu banimento universal.

Estudos científicos revelam que o risco de contração de doenças depende do tipo de amianto e da dose inalada. A crisotila, o tipo de amianto mais produzido e utilizado no mundo, é também o que menos riscos oferece à saúde. Suas fibras, se inaladas em concentrações inferiores a 2 fibras/mL, não causam praticamente nenhum dano ao homem, conforme salientam Mc Donald e colaboradores [50], que acompanharam, de 1966 a 1993, 11 mil trabalhadores de uma mina de crisotila localizada no Canadá.

A menor toxicidade da crisotila, em relação a anfibólios como a crocidolita e a amosita, está relacionada principalmente ao fato de suas fibras permanecerem retidas nos tecidos pulmonares por pouco tempo, devido à dissolução ou fragmentação das mesmas. Fibras de anfibólios ficam retidas por um tempo maior, estimulando o aparecimento e desenvolvimento de tumores. [51]

Enquanto o *Ban Asbestos* alerta a população sobre os perigos relacionados à ingestão de asbestos, pesquisas científicas revelam que a ingestão do mineral não apresenta riscos ao aparelho digestivo [52]. Portanto, a frequente afirmação de que a ingestão de água armazenada em caixas de fibrocimento é prejudicial à saúde é inconsistente. Em 1991, a *EPA* (um órgão que cuida da proteção ambiental nos Estados

Unidos) declarou que asbestos são carcinogênicos somente quando inalados, e não quando ingeridos [53]. A Organização Mundial de Saúde reafirmou, em 1993, que não há evidências consistentes de que a ingestão de amianto cause riscos à saúde humana. [54]

Nos anos 80, especialmente nos Estados Unidos, a problemática da toxicidade do amianto conduziu a um gasto de bilhões de dólares anuais, os quais foram investidos na remoção do mineral das construções públicas. Em 1991, a *EPA* declarou que a remoção inadequada do amianto das construções públicas poderia causar uma situação mais perigosa que qualquer das já observadas [55]. Recentemente, a Suprema Corte de Apelos dos Estados Unidos mostrou forte oposição ao banimento do amianto crisotila, decidindo em favor do uso controlado deste material [56]. Tal decisão levou em consideração além de fatores econômicos, fortes evidências de que a exposição às fibras, dentro dos limites de tolerância aceitáveis, não é prejudicial.

Não obstante, em muitos países, prevalecem decisões favoráveis ao banimento do mineral. No Brasil, por exemplo, foi firmado um acordo entre empresários, trabalhadores e usuários, definindo que o amianto deixará de ser utilizado a partir de 1997. [57]

I.4- Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo a realização de investigações experimentais relativas a aspectos cinéticos e termodinâmicos da deposição de partículas dispersas de dióxido de titânio sobre crisotila. Adicionalmente, será avaliada a atuação da crisotila como suporte para o óxido metálico em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico, o qual pode ser causador de sérios danos em ambientes naturais aquáticos.

O estudo da deposição de um óxido metálico semicondutor sobre fibras de crisotila, além de justificável do ponto de vista científico, por tratar de interações em sistemas particulados mistos, também o é no plano prático, uma vez que o suporte das partículas de TiO_2 sobre a crisotila poderá facilitar a separação das mesmas do meio reacional,

terminado o processo fotocatalítico, tornando viável a construção de um reator contínuo para tratamento de efluentes.

De acordo com os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em duas etapas:

- Estudo da deposição de TiO_2 sobre crisotila.
- Avaliação da atuação da crisotila como suporte para o TiO_2 em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico.

II-EXPERIMENTAL

II.1- Materiais e equipamentos

- Crisotila

Foi utilizada a crisotila brasileira do tipo 5RL (CB 5RL), proveniente da mina Cana Brava-Minaçu/Goiás, cedida pela SAMA Mineração de Amianto.

A classificação do tipo comercial da crisotila SAMA, obtida nas linhas de processamento da mina, é feita segundo o "Padrão de Classificação Canadense", que é baseado no ensaio granulométrico realizado numa máquina denominada "Quebec Standart Testing Machine". Neste ensaio, 16 onças (453,6 g) de crisotila seca são adicionadas a uma peneira de meia polegada, sobreposta à duas outras peneiras, de 4 e 10 mesh, nessa ordem, e a um fundo; as fibras são classificadas de acordo com a fração retida em cada uma das peneiras, após submissão do conjunto a um peneiramento vibratório por um tempo determinado. No caso da crisotila tipo 5RL, apenas fibras longas são submetidas ao ensaio (o que é indicado pelo signo L), que tem como resultado a retenção de 10 onças de crisotila peneira de 10 mesh e 6 onças no fundo (o que é representado pela sequência 5R) [58]. O apêndice apresenta uma tabela com a classificação do amianto brasileiro SAMA, tipo crisotila.

Cerca de 38% da massa bruta de crisotila tipo 5RL, assim como recebida da SAMA, é constituída por resíduos de rocha e, principalmente, por pó de fibras, aderidos à sua superfície [59]. Outra impureza comumente presente é o ferro, sob forma de óxidos, na proporção de 2,2 mg por g de crisotila [59]. A área superficial específica da crisotila 5RL "*in natura*", obtida por adsorção BET de nitrogênio, é de 13,9 m²/g. [2]

- TiO₂

A grande maioria dos ensaios foi realizada empregando partículas de TiO₂ da marca Riedel de Häen 99,5%, submetidas a um tratamento para padronização superficial. Segundo o fabricante, o TiO₂ Riedel de Häen contém ferro, chumbo e antimônio como principais impurezas. O óxido da referida marca apresenta estrutura aproximadamente esférica, ou globular, e dimensões de, em média, cerca de 0,2 μm , conforme sugere a imagem, obtida através de microscopia eletrônica de transmissão, registrada na figura 4. O TiO₂ Riedel, submetido ao tratamento para padronização superficial possui área superficial específica, determinada por adsorção BET de nitrogênio, de 10,15 m²/g.

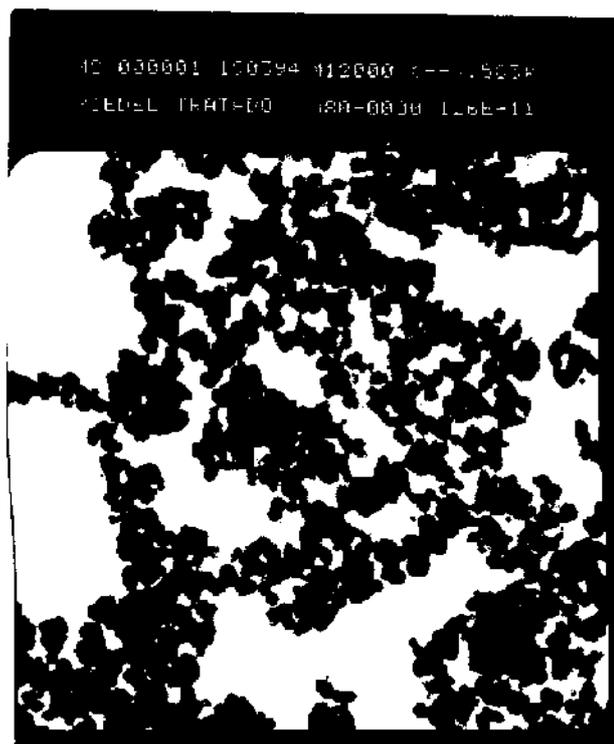


Figura 4. Imagem de partículas de TiO₂ Riedel de Häen, submetidas ao tratamento para padronização superficial, obtida com mgnificação de 12.000 vezes, num microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 902, a partir de uma suspensão a 5% de TiO₂ em água destilada.

TiO₂ de outras procedências, utilizados neste trabalho, foram os das marcas Aldrich 99,9% e Degusa P-25, submetidos ou não ao tratamento para padronização superficial.

- Dodecilbenzeno sulfonato de sódio 45%, DBS, cedido pela Gessy Lever.
- NaCl Carlo Erba 99,5%, recristalizado.
- HCl e NaOH de grau analítico.
- *Equipamentos básicos*
- Peneiras Tyler 35, 250 e 325 mesh.
- Balança analítica Bosh S 2000
- Ultra-som 25 kHz Sonifier B-12, tipo "ponta".
- pH metro Micronal B374.
- Espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer modelo 16PC acoplado a microscópio ótico.
- Espectrofotômetro de refletância difusa Macbeth 20-20.
- Espectrofotômetro UV-vis Hitachi U 2000.

II.2- Estudo da deposição de TiO₂ sobre crisotila

II.2.1- Tratamento para purificação e desfibrilização da crisotila

Este tratamento foi realizado visando eliminar o pó de rocha e o pó de fibras da superfície da crisotila, bem como desfibrilizá-la.

A crisotila "*in natura*" foi colocada sobre uma peneira Tyler 250 mesh e jateada com água de torneira por 10 *min*. As fibras retidas na peneira foram então transferidas a uma peneira Tyler 35 mesh e jateadas com água destilada. A seguir, foram preparadas suspensões aquosas a 1% com as fibras retidas na peneira 35 mesh. Estas suspensões foram submetidas a ultra-som 25 *kHz* por 30 *min*. Após a ultra-sonificação, as suspensões foram filtradas em peneira 35 mesh, as fibras retidas (fibras com dimensões superiores a 425 μm) foram transferidas para uma placa de Petri e secas em estufa a 120°C por cerca de 14 *h*. A crisotila tratada, mostrou-se mais clara (cor de creme) e com um aspecto menos empacotado que o apresentado pela crisotila "*in natura*" (acinzentada), e será denominada crisotila jateada. A área superficial específica da crisotila 5RL jateada, determinada por adsorção BET de nitrogênio, é de 14,12 m^2/g .

II.2.2- Tratamento para padronização da superfície da partículas de TiO_2

Visando a obtenção de resultados reprodutíveis nos experimentos de deposição de TiO_2 sobre crisotila, independentemente da procedência (marca) do óxido empregado, foi realizado um tratamento na tentativa de padronizar a superfície das partículas de TiO_2 , visto que o fenômeno de adesão se dá fundamentalmente a nível superficial.

O tratamento consistiu de lavagens consecutivas, por decantação, de amostras de 2 *g* de TiO_2 com 100 *mL* dos seguintes meios, na ordem referida:

- solução aquosa de HCl 10^{-3} *mol/L*, durante 14 *h*.
- solução aquosa de NaOH 10^{-3} *mol/L*, durante 14 *h*.
- água destilada, durante 24 *h*.

Ao final de cada lavagem, o sobrenadante era desprezado, e o TiO_2 sedimentado redisperso na próxima solução de lavagem. Após a última lavagem, o TiO_2 sedimentado foi transferido para uma placa de Petri, com auxílio de água destilada, e seco em estufa a 120°C, por um período nunca superior a 2 *h*.

A limpeza das partículas de TiO_2 com HCl teve como finalidade a remoção de íons adsorvidos especificamente à superfície do óxido, os quais, se presentes, deslocariam seu ponto isoelétrico (*iep*) para pH mais ácidos [31]. A posterior lavagem com NaOH foi realizada para assegurar a remoção de um excesso de íons H^+ , certamente adsorvidos à superfície do TiO_2 após o tratamento ácido. Um excesso de H^+ também poderia deslocar o *iep* do óxido para pH mais ácidos.

II.2.3- Ensaio exploratório de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a existência ou não de diferenças no comportamento da deposição de TiO_2 sobre crisotila, com respeito à procedência (marca) do óxido e à submissão ou não do mesmo ao tratamento para padronização superficial descrito no item II.2.2.

Uma massa de 100 mg de crisotila jateada foi adicionada a uma dispersão de 100 mg de TiO_2 em 50 mL de água destilada (preparada mediante utilização de ultra-som 25 kHz por 5 min), à temperatura constante de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ e sob agitação mecânica. A crisotila foi mantida em contato com a dispersão por 40 min. Concluído este período, a dispersão foi filtrada em peneira Tyler 325 mesh, o material retido na peneira foi lavado com 1 L de água destilada, transferido quantitativamente para uma placa de Petri e seco em estufa a 120°C por 14 h. A quantidade de TiO_2 depositada sobre a crisotila foi determinada por gravimetria. Este procedimento foi realizado em triplicata para TiO_2 das marcas Ridel de Häen, Aldrich e Degussa P-25, submetidos e não submetidos ao tratamento para padronização superficial.

II.2.4- Cinética de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Uma massa de 200 mg de crisotila jateada foi adicionada a uma dispersão de 200 mg de TiO_2 em 100 mL de água destilada (preparada mediante utilização de ultra-som 25 kHz por 5 min), à temperatura constante de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ e sob agitação mecânica. As fibras de crisotila foram mantidas em contato com as partículas dispersas do óxido pelo tempo desejado. Findo este tempo, a dispersão foi filtrada e o material

retido na peneira lavado e seco conforme descrito no ítem II.2.3. A quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila foi determinada por gravimetria. Este procedimento foi realizado em triplicata e repetido para dispersões de 100 e 300 *mg* de TiO_2 em 100 *mL* de água destilada, mantendo fixa a massa de crisotila em 200 *mg*. O tempo de contato entre as fibras e as partículas dispersas foi variado de 1 a 75 *min*.

II.2.5- Efeito da variação da quantidade de crisotila na deposição de TiO_2

A uma dispersão de 100 *mg* de TiO_2 em 100 *mL* de água destilada, mantida à temperatura constante de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ e sob agitação mecânica, foram adicionados 50 *mg* de crisotila jateada. A crisotila permaneceu em contato com a dispersão por 30 *min*. Após este período, a dispersão foi filtrada e o material retido na peneira lavado e seco conforme descrito no ítem II.2.3. A quantidade de TiO_2 depositada foi determinada por gravimetria. Este procedimento foi realizado em triplicata e repetido para massas de 100, 200 e 500 *mg* de crisotila.

II.2.6- Isotermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Uma massa de 100 *mg* de crisotila jateada foi adicionada a uma dispersão de 50 *mg* de TiO_2 em 100 *mL* de água destilada, mantida à temperatura constante e sob agitação mecânica. A crisotila permaneceu em contato com a dispersão por um período de 30 *min* (estipulado a partir das curvas de cinética obtidas segundo descreve o ítem II.2.4). A seguir, a dispersão foi filtrada e o material retido na peneira lavado e seco, conforme descrito no ítem II.2.3. A quantidade de TiO_2 depositada foi determinada por gravimetria. Este procedimento foi realizado em triplicata e repetido para dispersões de 100, 150, 200, 250 e 500 *mg* de TiO_2 em 100 *mL* de água destilada. Foram obtidas isotermas a 0, 20, 30 e $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

II.2.7- Efeito da força iônica do meio na deposição de TiO_2 sobre crisotila

Foi obtida uma isoterma a $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, conforme descrito no item II.2.6, empregando uma massa de 100 mg de crisotila e dispersões de 50, 100, 150, 200, 250, 400 e 500 mg de TiO_2 em 100 mL de solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$.

II.2.8- Monitoramento do pH do meio em função do tempo de contato entre a crisotila e a dispersão aquosa de TiO_2

Empregando um pH metro previamente calibrado com soluções tampão a pH 6,6 e 4,5, foi medido o pH de uma dispersão de 100 mg de TiO_2 em 100 mL de água destilada. A esta dispersão, foram então adicionados 100 mg de crisotila. A crisotila foi mantida em contato com a dispersão, à temperatura de 30°C e sob agitação mecânica, por 30 min, durante os quais o pH do sistema foi medido em intervalos de 5 min. O eletrodo de calomelano utilizado nas medidas de pH permaneceu mergulhado na dispersão durante os 30 min de monitoramento.

II.2.9- Avaliação da estabilidade do TiO_2 suportado em crisotila

Foram suportados 2000 mg de TiO_2 em 2000 mg de crisotila (proporção peso:peso TiO_2 /crisotila 1:1) e, deste material, foram retiradas amostras de 100 mg. Cada uma das amostras foi, por sua vez, colocada em uma peneira Tyler 325 mesh, a qual foi acoplada a um béquer de 1 L contendo 250 mL de um certo meio, conforme o ilustrado na figura 5. Este sistema foi submetido a ultra-som 250 kHz pelo tempo desejado. O material retido na peneira foi transferido quantitativamente para uma placa de Petri e seco em estufa a 120°C por 14 h. A quantidade de TiO_2 desprendida das amostras foi determinada por gravimetria. Este procedimento foi realizado em duplicata, para tempos de ultrasonificação de 1, 5 e 10 min. Os meios utilizados foram água destilada, solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$ e solução aquosa de DBS 0,12 mmol/L.

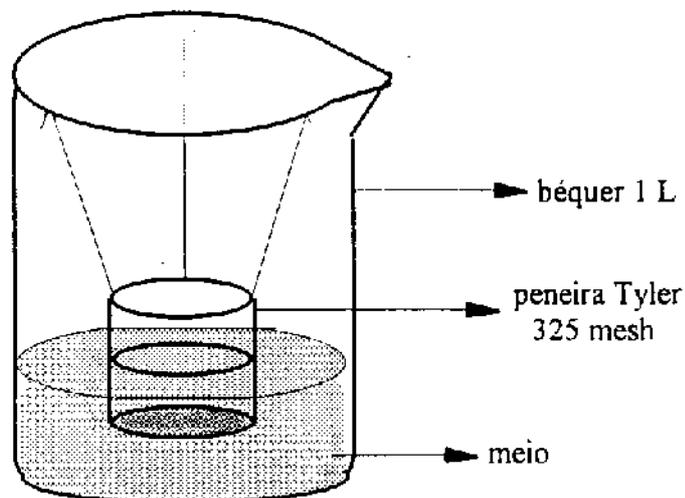


Figura 5. Esquemática do sistema empregado na avaliação da estabilidade de amostras de TiO_2 suportado em crisotila, mergulhadas em um certo meio, submetidas a ultra som 25 *kHz*.

II.2.10- Caracterização por espectroscopia FT-IR acoplada à microscopia ótica

Foram obtidos espectros por reflexão, utilizando um espectrofotômetro FT-IR acoplado a um microscópio ótico, das seguintes amostras:

- crisotila jateada
- TiO_2 Riedel de Häen com superfície padronizada
- TiO_2 Riedel suportado em crisotila: 96 e 35 *mg* suportados em 100 *mg* de crisotila.

O "background" foi realizado nas mesmas condições dos espectros das amostras: resolução de 4 cm^{-1} e 64 "scans". A área empregada na obtenção dos espectros foi de 16 mm^2 .

II.2.11- Caracterização por espectroscopia de refletância difusa na região UV-vis

Foram obtidos espectros de refletância difusa, na região espectral de 360 a 740 *nm* das seguintes amostras:

- crisotila jateada
- TiO₂ Riedel de Häen com superfície padronizada
- TiO₂ Riedel suportado em crisotila: 42, 18 e 7 *mg* suportados em 100 *mg* de crisotila.

II.2.12- Caracterização do TiO₂ suportado em crisotila por microscopia eletrônica de varredura

Microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada na obtenção de imagem, formada por elétrons secundários, de uma amostra de 42 *mg* de TiO₂ suportados em 100 *mg* de crisotila. A micrografia foi obtida com magnificação de 1.000 vezes, em um microscópio JEOL T-300 equipado com câmera fotográfica.

II.3- Aplicação do TiO₂ suportado em crisotila em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico

II.3.1- Metodologia básica empregada na realização das reações de fotodegradação de DBS

Amostras de TiO₂ suportado em crisotila foram adicionadas a Erlenmeyers de 50 *mL*, previamente lavados com solução sulfonítrica e água destilada, contendo cerca de 20 *mL* de solução aquosa de DBS 0,12 *mmol/L*. Estes Erlenmeyers, em sistema aberto, foram expostos à radiação durante o tempo desejado. Findo o período de irradiação, os catalisadores suportados foram separados das soluções por simples filtração em peneira Tyler 325 mesh. As soluções sobrenadantes tiveram suas concentrações determinadas por espectroscopia UV. Como controles, 20 *mL* de DBS 0,12 *mmol/L* foram expostos à radiação em

ausência de catalisador suportado, e 20 mL de DBS 0,12 mmol/L em presença do catalisador suportado não foram irradiados. A concentração das soluções aquosas de DBS utilizadas nas reações está abaixo da concentração micelar crítica do surfactante, 1,59 mmol/L a 30°C. [60]

II.3.2- Monitoramento das reações de fotodegradação de DBS

As mudanças na concentração das soluções de DBS, ocorridas em função das reações de fotodegradação, foram verificadas através do monitoramento de alterações na banda de absorção a 223 nm, relativa à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da porção aromática da molécula do surfactante, empregando um espectrofotômetro UV.

Uma curva de calibração (absorbância a 223 nm em função da concentração) foi construída, a partir das leituras de absorbância da solução aquosa 0,12 mmol/L e de soluções aquosas de DBS com concentrações conhecidas, preparadas por diluições da mesma.

A concentração das soluções de DBS submetidas à fotodegradação foi determinada com auxílio da curva de calibração e de seus valores de absorbância a 223 nm lidos no espectrofotômetro, dos quais foram subtraídas as respectivas linhas base [60]. As cubetas de quartzo empregadas no monitoramento foram lavadas com solução sulfonítrica a cada medida feita no espectrofotômetro, a fim de remover o DBS, que é fortemente aderido às paredes das mesmas.

II.3.3- Ensaio exploratório: avaliação do tipo de fonte de radiação empregada nas reações de fotodegradação

Foram avaliadas as atuações da luz solar (dia ensolarado de maio de 1994, em Campinas-latitude 24° sul, no período compreendido entre as 10:30 e 13:10 h) e da radiação emanada por uma lâmpada a vapor de mercúrio 125 W PHILIPS, sem camisa, na fotodegradação de DBS, de acordo com o procedimento relatado no item II.3.1. Foi empregado como catalisador das reações cerca de 90 mg de TiO₂ suportados em 100 mg de crisotila. As soluções de DBS foram irradiadas por 160 min. A exposição ou não dos controles à radiação se deu durante igual período.

II.3.4- Avaliação da eficiência do TiO_2 suportado em crisotila nas reações de fotodegradação

O desempenho de catalisadores, constituídos de aproximadamente 35 e 85 mg de TiO_2 suportados em crisotila, foi avaliado em reações de fotodegradação com duração de 4 h, conduzidas pela radiação de um dia ensolarado de julho de 1994, em Campinas, durante o período compreendido entre 10:30 e 14:30 h, de acordo com a metodologia descrita no item II.3.1. A exposição ou não dos controles à radiação se deu durante igual período. Este experimento foi realizado em duplicata e repetido na avaliação do comportamento de um sistema composto apenas de solução de DBS em contato com 100 mg de crisotila, o qual foi ou não submetido à radiação.

II.3.5- Obtenção de curvas de cinética de fotodegradação de DBS

Uma curva de cinética de fotodegradação de DBS foi obtida, em duplicata, mediante exposição de soluções de DBS à radiação de um dia ensolarado (Campinas, julho de 1994, no período compreendido entre as 10:30 e 14:30 h) durante 0,5; 1; 2; 3 ou 4 h, conforme descrito no item II.3.1. As reações, em função do tempo de exposição à radiação, foram catalisadas por cerca de 85 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila. Como controles, uma solução de DBS foi exposta à radiação por 4 h, durante o período de tempo mencionado acima, e uma solução de DBS permaneceu em contato com o catalisador suportado por 4 h, em ausência de radiação. Este procedimento foi repetido na obtenção de uma curva, em duplicata, construída a partir de reações catalisadas por, aproximadamente, 35 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila.

II.3.6- Reaproveitamento do catalisador suportado em crisotila na fotodegradação de DBS

Um catalisador constituído de aproximadamente 35 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila, foi utilizado numa reação de fotodegradação de DBS, conduzida pela radiação solar de julho de 1994, realizada durante o período compreendido entre as 10:30 e 14:30 h (4 h

de duração). Finda a reação, o catalisador suportado foi separado da solução sobrenadante, conforme descrito no item II.3.1, lavado com 1 L de água destilada, transferido quantitativamente para uma placa de Petri e seco em estufa a 120°C por 24 h. Este catalisador foi reutilizado em outra reação de fotodegradação, conduzida sob as mesmas condições de realização da primeira.

II.3.7- Avaliação do catalisador suportado em crisotila após a reação de fotodegradação

Foram obtidos espectros por reflexão, empregando um espectrofotômetro FT-IR acoplado a um microscópio ótico, de uma amostra, após lavagem com 1 L de água destilada e secagem em estufa a 120°C por 24 h, de:

- TiO₂ suportado em crisotila, exposta por 4 h à radiação solar em presença de solução aquosa de DBS.

Também foi obtido o espectro de uma amostra de DBS 45%. O "background" foi realizado nas mesmas condições dos espectros: resolução de 8 cm⁻¹, 64 "scans". A área empregada na obtenção dos espectros foi de 16 mm².

III- RESULTADOS

A apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, de acordo com os objetivos do mesmo, foi dividida em duas seções: a primeira expõe os resultados das investigações relativas à deposição de partículas dispersas de TiO_2 sobre fibras de crisotila; a segunda está relacionada aos resultados obtidos na avaliação da aplicação da crisotila como suporte para o TiO_2 em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico.

III.1- Estudo da deposição de TiO_2 sobre crisotila

III.1.1- Ensaio exploratório de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a existência ou não de diferenças no comportamento de deposição de TiO_2 sobre crisotila, em relação à procedência (marca) do óxido e à submissão ou não do mesmo ao tratamento para padronização superficial, descrito no item II.2.2.

A tabela I registra os resultados dos ensaios de deposição de TiO_2 Riedel de Häen 99,5%, Aldrich 99% e Degussa P-25, submetidos ou não ao tratamento para padronização superficial, sobre crisotila. Na coluna da esquerda, estão especificadas a marca do óxido e a informação a respeito do tratamento do mesmo. Na coluna da direita, têm-se as quantidades de TiO_2 depositadas por grama de crisotila, obtidas a 30°C , a partir de dispersões (pH entre 6,5-7) de 100 mg de óxido em 50 ml. de água destilada, mantidas em contato com 100 mg de crisotila por 40 min.

Uma análise dos resultados apresentados nesta tabela não permite destacar, considerando os erros calculados, diferenças no comportamento de deposição de TiO_2 das marcas Riedel de Häen, Aldrich e Degussa, na situação onde 100 mg de crisotila são postos em contato com uma dispersão de 100 mg do óxido. Entretanto, verifica-se uma tendência à deposição de maior quantidade de TiO_2 das marcas Riedel e Aldrich, em relação ao óxido marca Degussa. A mesma análise aplica-se com respeito à submissão ou não dos óxidos ao tratamento

para padronização superficial. Não obstante, é razoável suspeitar de uma propensão à obtenção de resultados mais reprodutíveis empregando TiO_2 das marcas Riedel e, mais acentuadamente, Degussa submetidos ao tratamento para padronização superficial, em relação à utilização dos mesmos quando não submetidos ao tratamento.

TABELA I. Deposição de TiO_2 de várias procedências, submetidos ou não ao tratamento para padronização superficial, sobre crisotila

TiO_2	TiO_2 depositado em crisotila (mg/g)
Riedel NSP ^a	932 ± 51
Riedel SP ^b	912 ± 24
Aldrich NSP	943 ± 17
Aldrich SP	940 ± 27
Degussa NSP	795 ± 120
Degussa SP	860 ± 17

^aNSP - óxido não submetido ao tratamento para padronização superficial.

^bSP - óxido submetido ao tratamento para padronização superficial.

As quantidades de TiO_2 depositadas sobre crisotila são médias de triplicatas e seus respectivos erros, calculados com intervalo de confiança de 95%.

Ainda pode-se observar que, em média, 90% dos 100 mg de TiO_2 inicialmente dispersos são depositados sobre os 100 mg de crisotila.

Devido aos resultados destes ensaios e à maior disponibilidade, o TiO_2 empregado nos experimentos descritos subsequentemente foi o Riedel de Häen, cuja superfície foi submetida ao tratamento para padronização.

III.1.2- Cinética de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Os ensaios de cinética de deposição de TiO_2 sobre crisotila tiveram como objetivo determinar o tempo mínimo de contato entre as partículas do óxido e as fibras, necessário para que uma quantidade máxima de TiO_2 fosse depositada sobre o amianto.

Foram obtidas três curvas de cinética de deposição, a 30°C e pH 6,5-7 (meio não tamponado), as quais diferem pelas quantidades de TiO_2 (100, 200 e 300 mg) presentes no sistema. A quantidade de crisotila é mantida fixa (200 mg). A figura 6 registra as quantidades de TiO_2 depositadas sobre crisotila, N , em função do tempo de contato entre as fibras e as partículas, t . Os pontos experimentais são médias de triplicatas e as respectivas barras de erro foram calculadas com intervalo de confiança de 95%.

A análise dos pontos experimentais revela que um estado estacionário é atingido após cerca de 20 *min* de contato entre as fibras e as partículas. Este estado estacionário é alcançado numa situação onde, em média, 95% do TiO_2 presente no sistema é aderido sobre a crisotila, independente da quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa. Aparentemente, no entanto, o estado estacionário da curva construída a partir de 300 mg do óxido é atingido num tempo inferior a 20 *min*.

Os patamares das curvas são bem definidos e os erros das medidas aumentam conforme a diminuição do tempo de contato entre os materiais. As curvas indicam que resultados bastante reprodutíveis podem ser esperados se a crisotila for mantida em contato com as partículas de TiO_2 por um tempo igual ou superior a 20 *min*, sob as condições de proporção peso:peso TiO_2 /crisotila 1:2, 1:1 e 3:2, 30°C e pH 6,5-7.

As curvas descritas pelas linhas pontilhadas, as quais se ajustam razoavelmente aos pontos experimentais, foram calculadas através da equação desenvolvida por Alinec e colaboradores [28], equação 3.

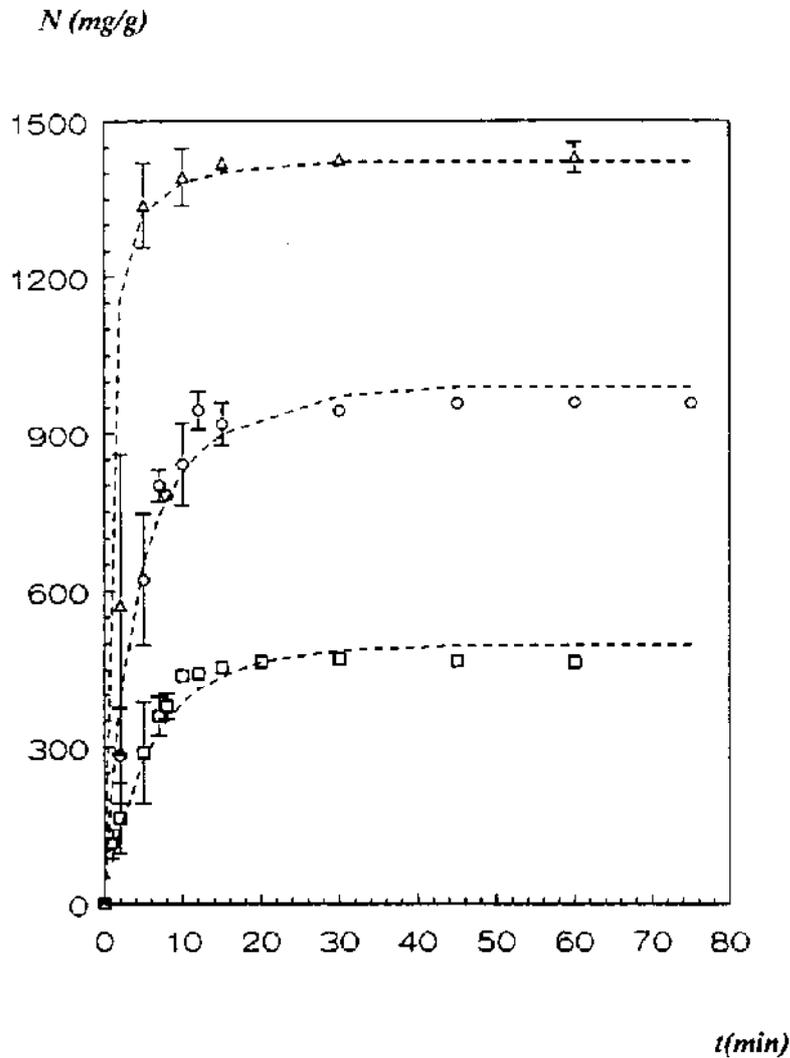


Figura 6. Variação da quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila, N , em função do tempo de contato entre os dois materiais, t . Os pontos experimentais são médias de triplicatas e foram obtidos a 30°C , para dispersões (pH 6,5-7, meio não tamponado) de TiO_2 de (\square) 100, (\circ) 200 e (Δ) 300 mg em 100 mL de água destilada. A quantidade de crisotila foi fixada em 100 mg. As curvas pontilhadas foram calculadas teoricamente, através da equação 3, empregando valores de α_0 , k_{12} , N_f que melhor se ajustassem aos pontos experimentais.

A tabela II apresenta os valores de β e $\alpha_0 k_{12} N_f$ empregados na obtenção das curvas de cinética teóricas.

TABELA II. Valores de β e $\alpha_0 k_{12} N_f$ empregados no cálculo das curvas teóricas de cinética de deposição de TiO_2 sobre crisotila através da equação (3). Os valores de K foram os que melhor se adequaram aos pontos experimentais.

N_0 (mg)	$\beta = N_0 / N_{max}$	$\alpha_0 k_{12} N_f$ (min ⁻¹)
100	0,35	0,18
200	0,70	0,30
300	1,07	1,90

$N_{max} = 280$ mg (quantidade de TiO_2 depositada no patamar da curva para $N_0 = 300$ mg) foi considerado.

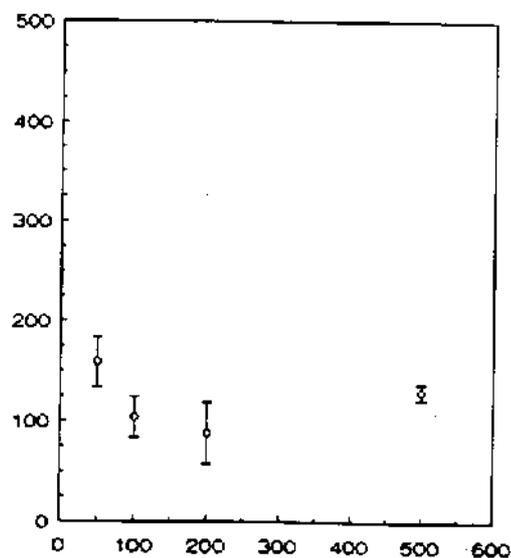
Observa-se que a constante $\alpha_0 k_{12} N_f$ aumenta consideravelmente com o aumento da quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa. Visto que a quantidade de crisotila é invariante com o tempo, o aumento de $\alpha_0 k_{12} N_f$ pode ser atribuído a um aumento da eficiência de colisão entre as partículas e as fibras, α_0 , com o aumento da quantidade inicial de TiO_2 .

III.1.3- Efeito da variação da quantidade de crisotila na deposição de TiO_2

A determinação do efeito da variação da quantidade de crisotila na deposição de TiO_2 foi realizada a partir de uma quantidade fixa em 100 mg de óxido e quantidades de crisotila variando de 50 a 500 mg.

A figura 7 apresenta a variação da quantidade de TiO_2 remanescente em suspensão, após 30 min de contato com a crisotila, em função da quantidade desta última.

concentração de TiO_2 remanescente na dispersão (mg/L)



massa de crisotila (mg)

Figura 7. Efeito da variação da massa de crisotila na deposição de TiO_2 . Os pontos experimentais foram obtidos em triplicata, a $30^\circ C$, a partir de dispersões (pH 6,5-7, meio não tamponado) de 100 mg fixos de TiO_2 em 100 mL de água destilada, e de quantidades de crisotila de 50, 100, 200 e 500 mg. As barras de erro foram calculadas com intervalo de confiança de 95%.

A curva indica que, dentro do erro experimental, a quantidade de TiO_2 depositada é independente da massa de crisotila. Portanto, partindo-se de quantidades de crisotila quaisquer, na faixa de 0,5 a 5 vezes a quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa, obter-se-á igual quantidade de óxido depositada nas fibras. Se o sistema em questão se comportasse como um sistema clássico, seria esperado que a quantidade de TiO_2 depositada fosse proporcional à quantidade de crisotila. [61]

Verifica-se ainda que quantidade de óxido remanescente na dispersão representa, em média, cerca de 12% da quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa, mesmo na situação onde a massa de crisotila é 5

vezes maior que a do óxido presente no sistema. Provavelmente, este residual de partículas encontra-se carregado positivamente e, portanto, impedido de ser depositado sobre a crisotila, que nas condições de pH experimentais, possui potencial zeta positivo.

III.1.4- Isotermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Foram obtidas isotermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila, a quatro temperaturas diferentes, com o objetivo de verificar o efeito da temperatura no comportamento de deposição do óxido nas fibras.

As isotermas a 0, 20, 30 e 50°C da figura 8 registram a quantidade de TiO_2 depositada, I , expressa em termos de mol de partículas por grama de crisotila, em função da quantidade inicial de TiO_2 presente no sistema.

O valor de 1 mol de partículas de TiO_2 é dado por $V_p d N_A = 9,81 \times 10^{12} \text{ mg}$, onde:

V_p é o volume médio de uma partícula de TiO_2 , com estrutura aproximadamente esférica e dimensões de cerca de 0,2 μm , em média. Estas informações foram extraídas da imagem obtida, em TEM, de partículas de TiO_2 (figura 4).

d é a densidade do TiO_2 , 3,9 g/cm^3 . [29]

N_A é o número de Avogadro.

Foram também traçadas isotermas onde a quantidade de TiO_2 depositada, I , é dada em função da concentração de TiO_2 remanescente na dispersão, c , após 30 *min* de contato entre as fibras e as partículas de óxido. A figura 9 ilustra este tipo de traçado.

A figura 8 mostra que as isotermas apresentam um comportamento linear no intervalo de 0 a $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol de partículas de } \text{TiO}_2$ inicialmente dispersos. Acima desta quantidade, um pseudoplatô é atingido.

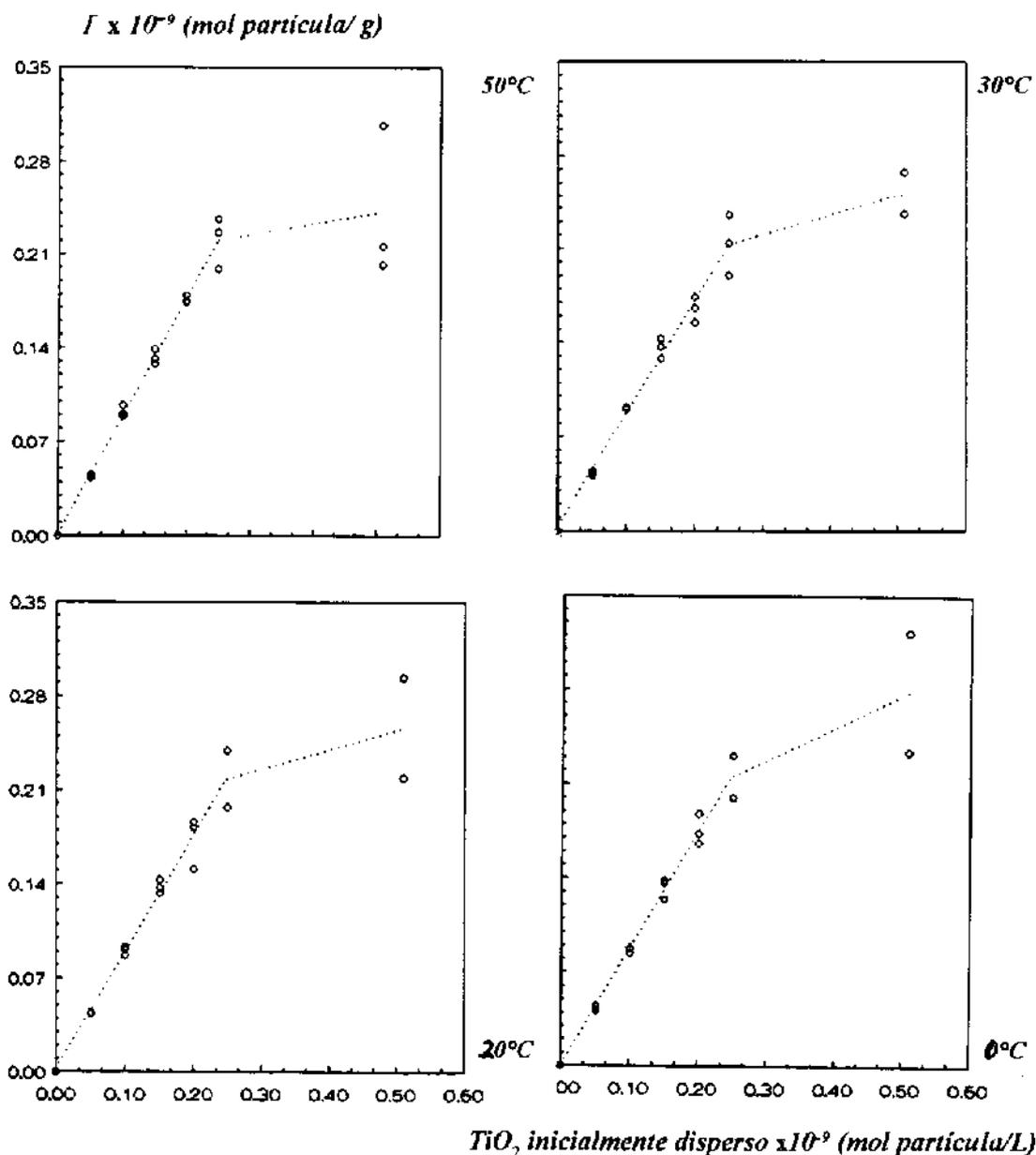


Figura 8. Isotermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila. A quantidade de TiO_2 depositada por grama de crisotila, Γ , é apresentada em função da quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa. As curvas foram obtidas nas temperaturas de 0, 20, 30 e 50°C, mantendo em contato, por 30 min, uma quantidade fixa em 100 mg de crisotila com dispersões aquosas (pH 6,5-7; meio não tamponado) de 50, 100, 150, 200, 250 e 500 mg de TiO_2 em 100 mL de água destilada.

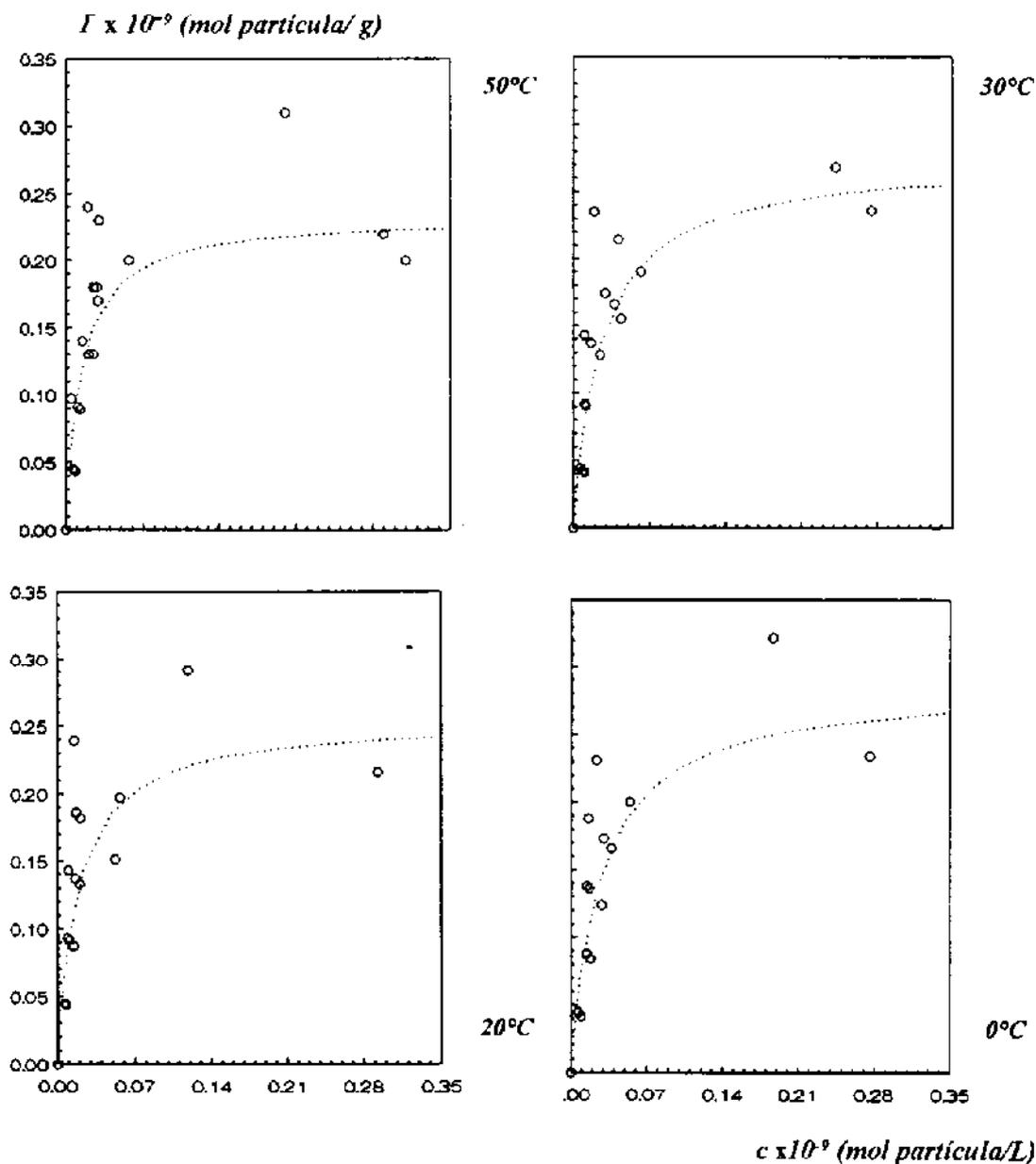


Figura 9. Isothermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila. A quantidade de TiO_2 depositada por grama de crisotila, Γ , é expressa em função da concentração de TiO_2 remanescente na dispersão, c . As curvas foram obtidas nas temperaturas de 0, 20, 30 e 50°C, mantendo em contato, por 30 min, uma quantidade fixa em 100 mg de crisotila com dispersões aquosas (pH 6,5-7; meio não tamponado) de 50, 100, 150, 200, 250 e 500 mg de TiO_2 em 100 mL de água destilada

Através da figura 9 pode-se observar que as isotermas obtidas possuem um perfil semelhante ao perfil apresentado por isotermas de Langmuir de alta afinidade.

Os valores de adesão nos patamares sugerem que a temperatura não altera, de forma significativa, o comportamento de deposição de TiO_2 sobre crisotila, o que pode ser constatado tanto através da figura 8 quanto da figura 9.

As isotermas foram obtidas a partir de seis ensaios de deposição (que diferem entre si pela quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa), realizados em triplicata. No traçado apresentado pela figura 9, como c é determinado a partir de I , ao expressar I em função de c , observa-se um tendência à inclinação, para a esquerda, dos conjuntos de pontos referentes a cada um dos ensaios, quando as isotermas são construídas com todos os pontos experimentais.

A dispersão dos pontos da porção pseudolineares das isotermas é pequena. Entretanto, os pontos que compõem o provável patamar das mesmas encontram-se bastante dispersos.

Foi observado experimentalmente (figura 7) que o sistema em questão não se comporta, segundo Nagy [61], como um sistema clássico. Não obstante, as isotermas de deposição foram analisadas segundo o modelo clássico de Langmuir, uma vez que este modelo, dentre os vários testados, foi o que melhor se adequou aos dados experimentais. Apesar de desenvolvido para analisar adsorção de gases em sólidos, o modelo de Langmuir, conforme já mencionado, tem sido aplicado para descrever o comportamento de deposição de partículas dispersas sobre superfícies sólidas [1, 2, 21, 22, 27]. Desta forma, as isotermas de deposição foram linearizadas através da expressão clássica:

$$c/I = c/(I_{max}) + 1/KI_{max} \quad (4)$$

onde:

c é a concentração de TiO_2 remanescente na dispersão, expressa em termos de mol de partículas por litro.

Γ é a quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila, expressa em termos de mol de partículas por grama de crisotila.

Γ_{max} é a quantidade de TiO_2 requerida, em mol de partículas, para o total recobrimento da superfície de uma grama de crisotila.

K é uma constante intrínseca e está relacionada com a energia do processo de deposição.

As curvas descritas pelas linhas pontilhadas apresentadas na figura 9 são isotermas teóricas construídas empregando o modelo de Langmuir, a partir dos valores de K e Γ_{max} determinados pela linearização das isotermas experimentais. Observa-se que as isotermas teóricas se ajustam razoavelmente às porções pseudolineares das isotermas experimentais. O mesmo não pode ser dito em relação à concordância entre os patamares teórico e experimental das isotermas.

A figura 10 registra o resultado da linearização das isotermas experimentais da figura 9, onde c/Γ é expresso em função de c . A tabela III apresenta os valores de $1/\Gamma_{max}$ (coeficiente angular) e $1/K\Gamma_{max}$ (coeficiente linear) determinados para cada temperatura, bem como os valores de K e Γ_{max} , calculados a partir dos mesmos.

TABELA III. Resultado da linearização das isotermas de deposição de TiO_2 sobre crisotila, segundo o modelo clássico de Langmuir.

t ($^{\circ}\text{C}$)	$1/\Gamma_{max}$	Γ_{max}	$1/K\Gamma_{max}$	K
50	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^9$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$(5.8 \pm 5.2) \times 10^{-2}$	$(7.3 \pm 6.6) \times 10^{10}$
30	$(3.7 \pm 0.4) \times 10^9$	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$(9.1 \pm 3.5) \times 10^{-2}$	$(4.0 \pm 1.6) \times 10^{10}$
20	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^9$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$(7.3 \pm 4.6) \times 10^{-2}$	$(5.4 \pm 3.5) \times 10^{10}$
0	$(3.5 \pm 0.5) \times 10^9$	$(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-10}$	$(9.5 \pm 4.6) \times 10^{-2}$	$(3.7 \pm 1.9) \times 10^{10}$

Os erros dos coeficientes linear e angular foram obtidos através do método dos mínimos quadrados, com intervalo de confiança de 95%.

Através dos resultados expressos na tabela III e considerando os erros calculados, não é possível afirmar que ocorram alterações no comportamento da deposição de TiO_2 sobre crisotila em função da temperatura, visto que os prováveis intervalos nos quais se encontram os valores de K apresentam intersecções uns com os outros. Assim, a entalpia de adesão entre as partículas dispersas de TiO_2 e as fibras crisotila pouco deve contribuir para a energia livre líquida do processo.

Assumindo que $\Delta H^\circ \cong 0$, se a constante K do processo de deposição for relacionada com sua energia livre de Gibbs líquida através da expressão:

$$\ln K = - (\Delta G^\circ / RT) \quad (5)$$

tem-se, por exemplo, a 30°C , $\Delta G^\circ_{\text{ads}}(303) = - (62 \pm 1) \text{ kJ/mol partícula}$. Então, como

$$\Delta G^\circ / RT = \Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R \quad (6)$$

$$\Delta S^\circ_{\text{ads}}(303) = (203 \pm 3) \text{ J/K mol partícula.}$$

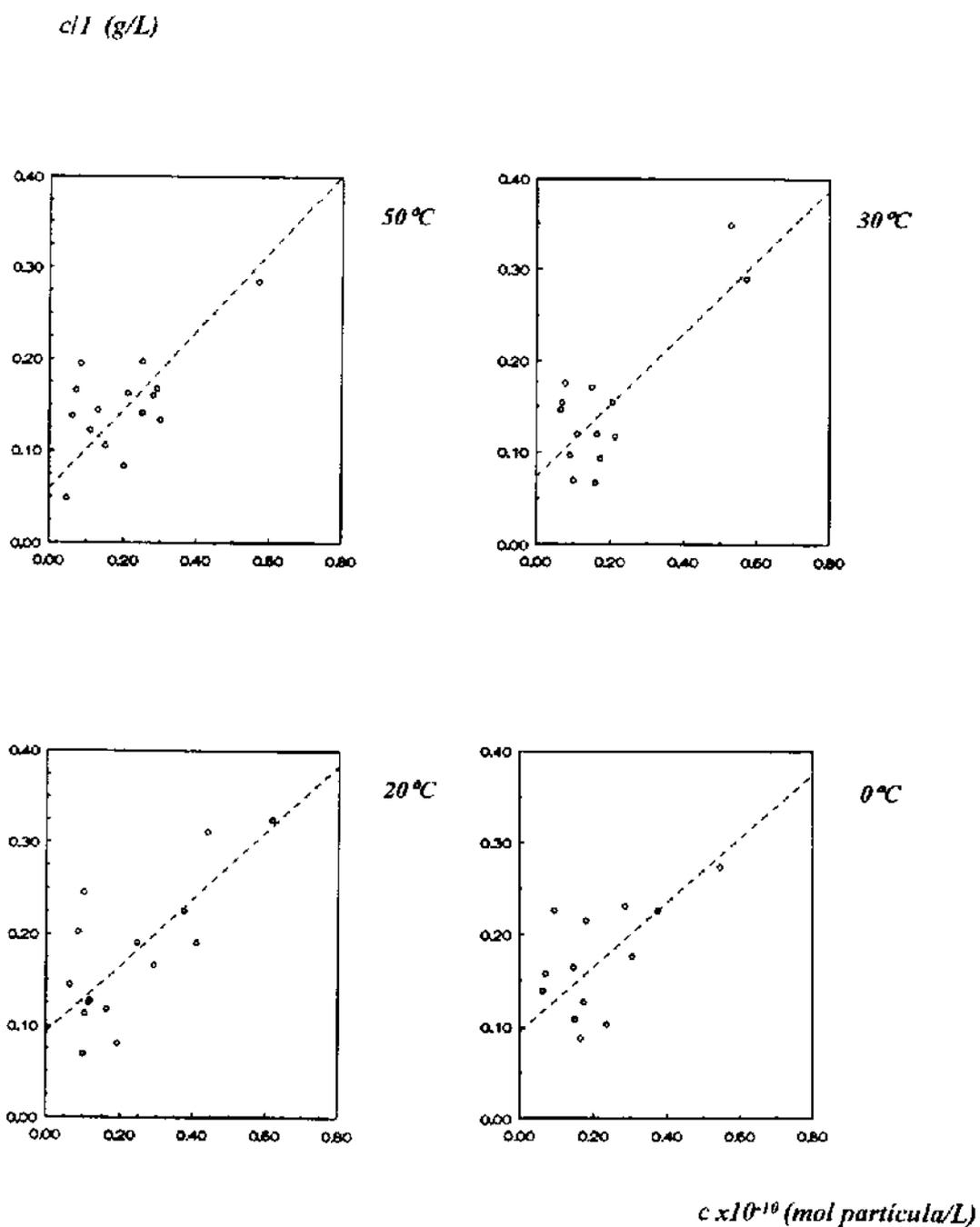


Figura 10. Isothermas experimentais de deposição de TiO_2 sobre crisotila, linearizadas segundo modelo de Langmuir (equação 4).

III.1.5- Efeito da força iônica do meio na deposição de TiO_2 sobre crisotila

Este experimento foi realizado com o objetivo de verificar se um aumento da força iônica do meio poderia promover alterações no comportamento de deposição de TiO_2 sobre crisotila. Para tanto, foi obtida uma isoterma a 30°C , construída mantendo em contato 100 mg de crisotila com dispersões de TiO_2 (variando de 50 a 500 mg) em 100 mL de solução aquosa de NaCl 10^{-3} mol/L. Esta isoterma foi comparada com a obtida a 30°C , sob as mesmas condições, a partir de dispersões de TiO_2 em água destilada.

A escolha do eletrólito inerte e de sua concentração foi efetuada com base na necessidade de que a homocoagulação tanto da crisotila quanto do TiO_2 fossem evitadas. A concentração de coagulação crítica (ccc) da crisotila [62] bem como do TiO_2 [31] em NaCl é superior a 10^{-3} mol/L.

O efeito da variação da força iônica do meio pode ser melhor visualizado se as isotermas forem construídas apresentando a quantidade de TiO_2 depositada em função da quantidade de TiO_2 inicialmente dispersa, conforme ilustra a figura 11.

A isoterma obtida em ausência de NaCl revela um comportamento linear no intervalo de 0 a 250 mg (ou 0 a $2,5 \times 10^{-9}$ mol partículas) de óxido inicialmente dispersos. A partir de 250 mg, um pseudo patamar é atingido. No intervalo de 0 a 250 mg, a quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila representa, em média, 86% da quantidade de óxido inicialmente dispersa.

A isoterma obtida em presença de NaCl apresenta um comportamento linear na faixa de 0 a 500 mg (ou 0 a $5,1 \times 10^{-9}$ mol partículas), ou seja, em toda a faixa estudada, não sendo verificada a presença do pseudopatamar, que aparece na isoterma obtida em ausência do eletrólito. A quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila representa, em média, 92% da quantidade de óxido inicialmente dispersa.

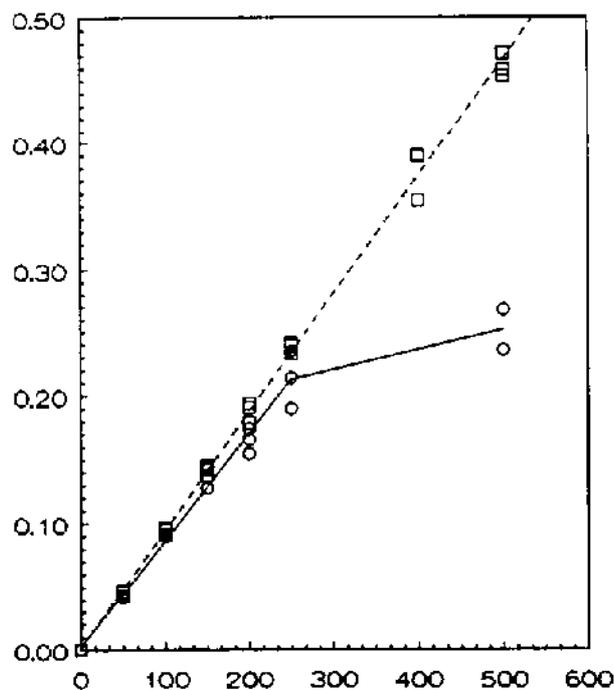
$I \times 10^{-9}$ (mol partícula/g)massa TiO_2 inicialmente dispersa (mg)

Figura 11. Efeito da força iônica do meio na deposição de TiO_2 sobre crisotila. A quantidade de TiO_2 depositada, I , é apresentada em função da massa de TiO_2 inicialmente dispersa. As isotermas foram obtidas a 30°C , mantendo 100 mg de crisotila em contato com dispersões (pH 6,5-7, meio não tamponado) de TiO_2 , variando de 50 a 500 mg, em 100 ml. de (○) água destilada e (□) $\text{NaCl } 10^{-3}$ mol/L.

Portanto, um aumento da força iônica do meio provoca um aumento na quantidade máxima de TiO_2 que pode ser depositada. Adicionalmente, verifica-se que a deposição de TiO_2 sobre crisotila em presença do eletrólito inerte fornece resultados mais reprodutíveis.

O resultado deste ensaio denuncia a natureza eletrostática das interações entre TiO_2 e crisotila.

III.1.6- Monitoramento do pH do meio durante o processo de deposição de TiO_2 sobre crisotila

Este experimento foi realizado com o objetivo de verificar a ocorrência ou não de variações do pH do meio durante 30 *min* de contato entre 100 *mg* de crisotila e 100 *mg* de TiO_2 dispersos em água destilada. O eletrodo permaneceu mergulhado no sistema, mantido sob agitação mecânica, durante os 30 *min*. A figura 12 ilustra o resultado obtido.

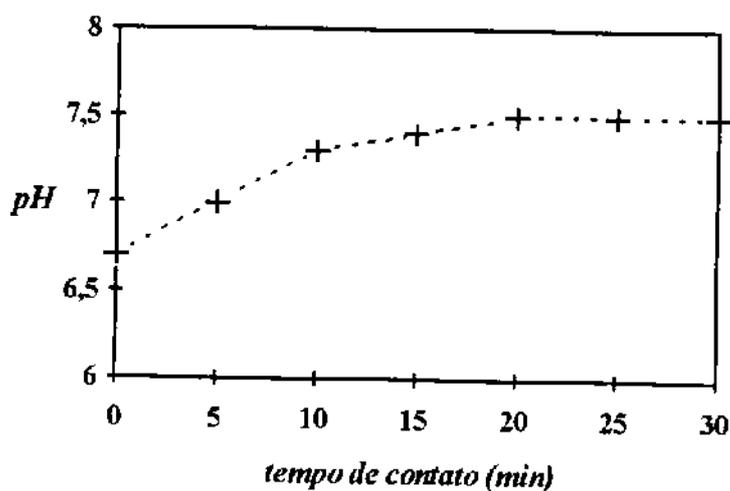


Figura 12. Variação do pH do meio no decorrer de 30 *min* de contato entre 100 *mg* de crisotila e 100 *mg* de TiO_2 dispersos em 100 *mL* de água destilada. O eletrodo empregado nas medidas permaneceu mergulhado no meio durante os 30 *min* de contato. No tempo 0, tem-se 100 *mg* de TiO_2 dispersos em 100 *mL* de água destilada.

A figura 12 indica que o pH do meio, durante o processo de deposição de TiO_2 sobre crisotila, varia entre 6,8 (pH da dispersão de

TiO₂) e 7,5, aumentando durante os primeiros 20 *min* de contato, e mantendo-se fixo durante os 10 *min* subsequentes.

III.1.7- Avaliação da estabilidade de suspensões de TiO₂ suportado em crisotila

A avaliação da estabilidade de suspensões de 100 *mg* de TiO₂/crisotila (proporção peso:peso TiO₂/crisotila 1:1) em água destilada, NaCl 10⁻³ *mol/L* e DBS 0,12 *mmol/L* foi realizada mediante submissão das mesmas à ultra-sonificação, conforme ilustra a figura 5. A tabela IV registra a porcentagem de desprendimento de TiO₂ das amostras de TiO₂/crisotila suspensas nos diferentes meios, em função dos tempos de exposição ao ultra-som.

TABELA IV. Avaliação da estabilidade de amostras de TiO₂/crisotila suspensas em vários meios, em função do tempo de submissão das mesmas ao ultra-som 25 *kHz*.

tempo de submissão ao ultra-som (<i>min</i>)	% desprendimento de TiO ₂ em		
	água	NaCl 10 ⁻³ <i>mol/L</i>	DBS 0,12 <i>mmol/L</i>
1	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,2	12 ± 4
5	6,4 ± 0,1	7 ± 2	13,9 ± 0,4
10	6,7 ± 0,3	7,0 ± 0,2	14 ± 3

Os resultados de desprendimento calculados são médias de duplicatas.

Observa-se que o desprendimento de TiO₂ das amostras de TiO₂/crisotila em água, NaCl e DBS mantem-se aproximadamente constante com o tempo de ultra-sonificação a partir de 5 *min*. No caso das amostras suspensas em água e NaCl, uma perda máxima de cerca de 7% do óxido é verificada, enquanto que no caso das suspensões em DBS, a porcentagem de desprendimento de TiO₂ é aumentada para cerca de 14%.

Também foi realizado um estudo para verificação da estabilidade das amostras suspensas em DBS 0,12 *mmol/L*, as quais ou foram submetidas à agitação mecânica ou mantidas em repouso. O resultado foi: desprendimento de cerca de 11% do óxido das amostras suspensas submetidas à agitação mecânica; desprendimento de quantidade não significativa de óxido das amostras suspensas que permaneceram em repouso.

III.1.8- Caracterização por espectroscopia FT-IR acoplada à microscopia ótica.

Foram obtidos espectros FT-IR, por reflexão, de amostras de TiO_2 e crisotila livres, e de amostras de TiO_2 suportado em crisotila, visando a obtenção de informações relativas à interação entre os dois materiais.

A figura 13 registra os espectros da crisotila e do TiO_2 livres. O espectro da crisotila apresenta dois picos distintos na região de 3600-3700 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento OH dos grupos hidroxila Mg—OH. O pico forte em 3686 cm^{-1} é relativo às hidroxilas externas, e o pico fraco, em 3646 cm^{-1} , é relativo às hidroxilas internas [63]. O triplete em 1070, 1020 e 990 cm^{-1} , segundo Lange e colaboradores [64], possivelmente esteja relacionado às frequências de estiramento Si—O, Si—O—Mg e Si—O(H)—Mg, respectivamente. Na região de 600 cm^{-1} ocorre um triplete, o qual é relativo à ligações Mg—O. O espectro do TiO_2 apresenta um pico forte e característico, na região de 870 cm^{-1} .

A figura 14 mostra o espectro de uma amostra constituída de 96 *mg* de TiO_2 suportados em 100 *mg* de crisotila, o qual apresenta os picos relativos às hidroxilas Mg—OH externas e internas (em respectivamente 3686 e 3646 cm^{-1}). O pico em 1070 cm^{-1} (estiramento Si—O) permanece inalterado, conforme o esperado, uma vez que é relativo ao estiramento de ligações que ocorrem no interior das fibras. Em 888 cm^{-1} , o espectro mostra um pico intenso, o qual deve ser resultante da combinação entre os picos a 990 (estiramento Si—O(H)—Mg, para crisotila livre) e a 870 cm^{-1} (característico para o TiO_2 livre). Também é observada uma redução considerável na intensidade do triplete a 600 cm^{-1} (estiramento Mg—O).

A figura 15 apresenta o espectro de uma amostra constituída de 35 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila. As mesmas observações feitas em relação ao espectro da amostra 96 mg $\text{TiO}_2/100$ mg crisotila são válidas para esta amostra.

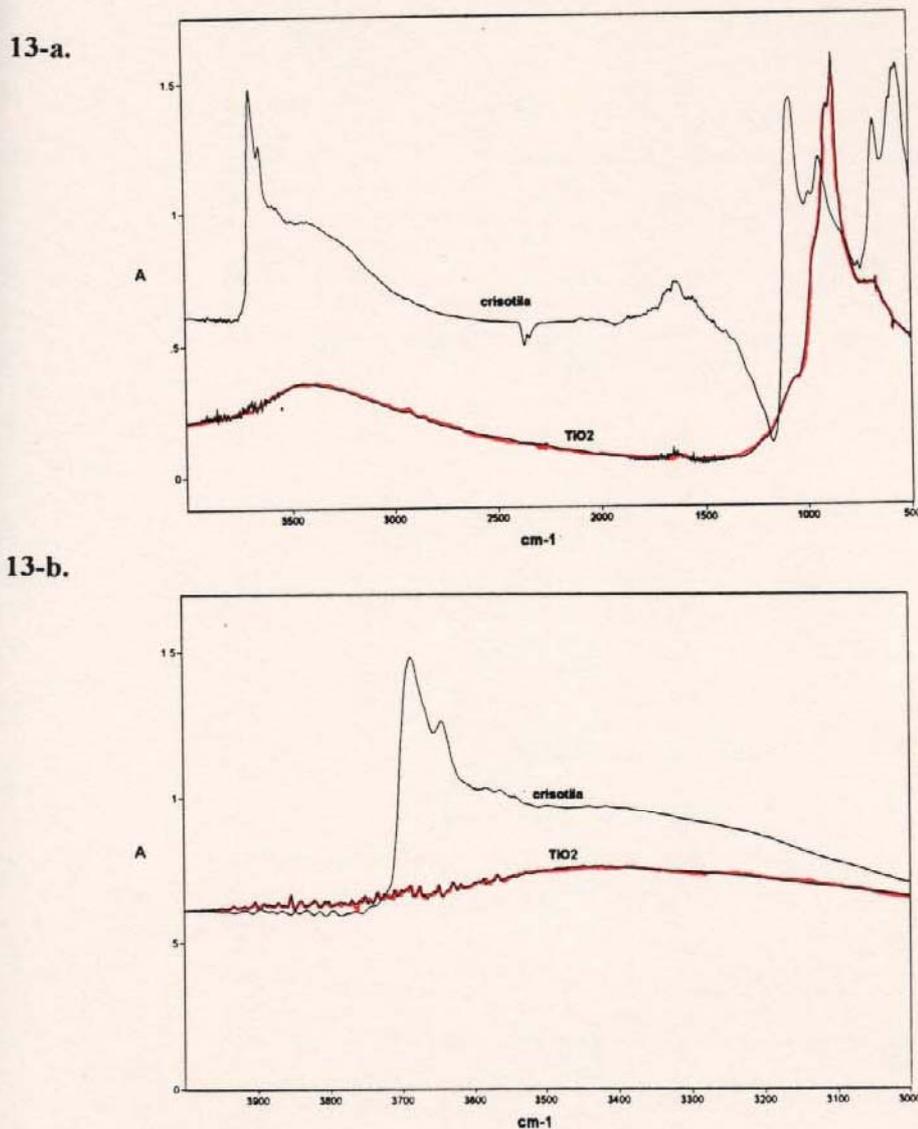
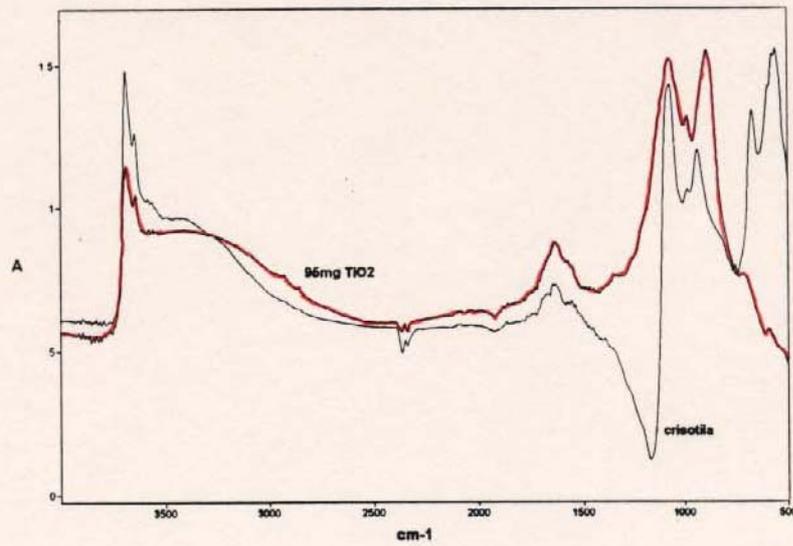


Figura 13. Espectros FT-IR, obtidos por reflexão, de (—) TiO_2 e (—) crisotila livres. 13-a. 4000 a 500 cm^{-1} ; 13-b. 4000 a 3000 cm^{-1} .

14-a.



14-b.

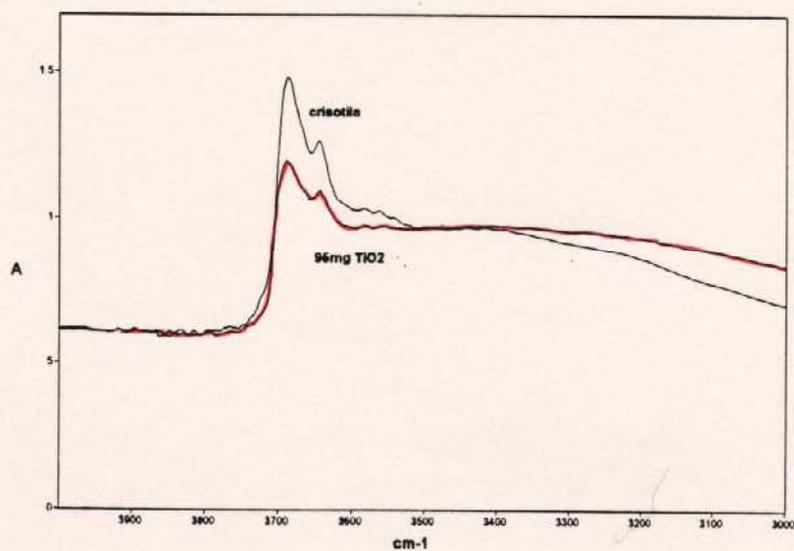
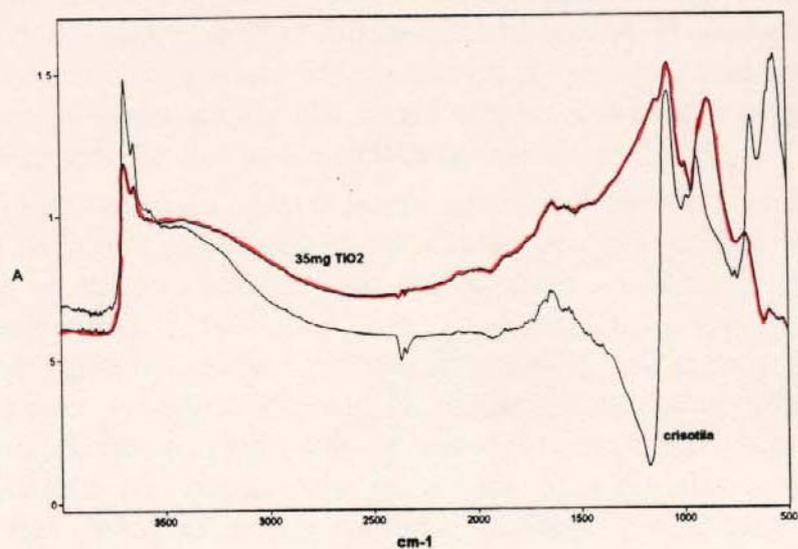


Figura 14. Espectros FT-IR, obtidos por reflexão, de (-) 96 mg TiO_2 /100 mg crisotila e (-) crisotila livre. 14-a. 4000 a 500 cm^{-1} ; 14-b. 4000 a 3000 cm^{-1} .

15-a.



15-b.

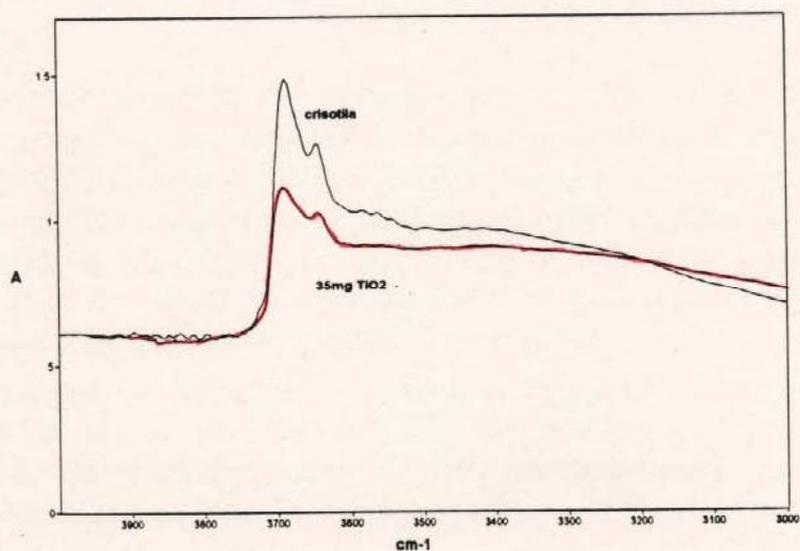


Figura 15. Espectros FT-IR, obtidos por reflexão, de (—) 35 mg TiO_2 /100 mg crisotila e (---) crisotila livre. 12-a. 4000 a 500 cm^{-1} ; 12-b. 4000 a 3000 cm^{-1}

Uma vez que as partículas de TiO_2 encontram-se necessariamente ancoradas à superfície da crisotila, apenas os picos na região de 3600-3700 cm^{-1} poderiam fornecer informações a respeito da interação entre os dois materiais. Como não foram observados quaisquer deslocamentos significativos destes picos, não foram obtidas informações adicionais sobre a interação TiO_2 -crisotila através dos espectros FT-IR.

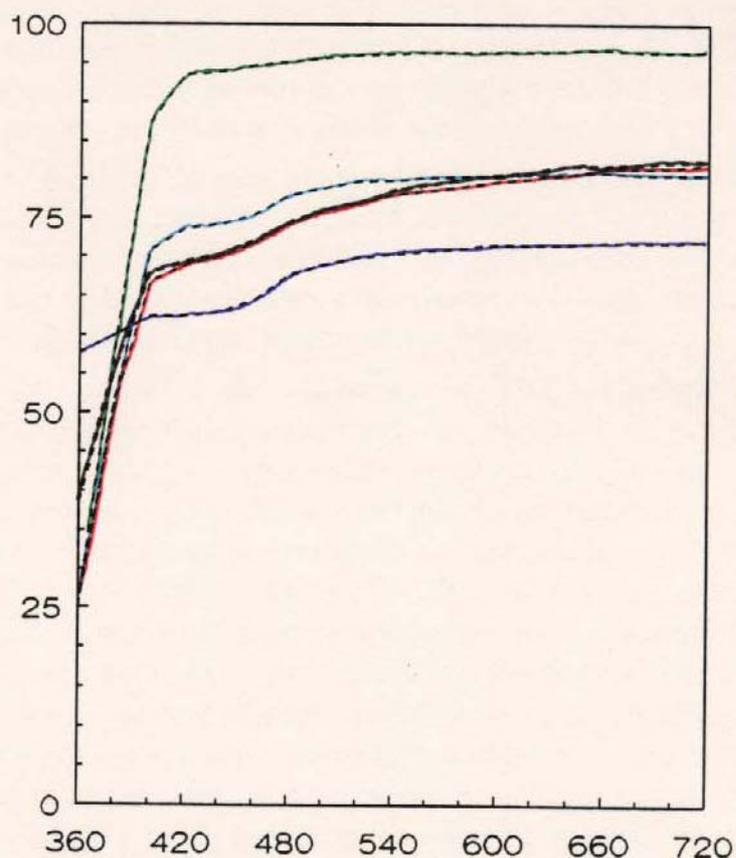
Foi mencionado anteriormente que o estiramento das ligações Si—O (1070 cm^{-1}) dificilmente seria afetado pela interação dos grupos OH com o óxido. Portanto, as razões entre as absorbâncias dos estiramentos OH e Si—O, A_{3686}/A_{1070} e A_{3646}/A_{1070} , poderiam ser empregadas para monitorar a variação da quantidade de grupos hidroxila externa e interna, respectivamente. No entanto, visto que as amostras de TiO_2 /crisotila foram preparadas a partir de dispersões aquosas, o monitoramento da variação da quantidade de hidroxilas através do cálculo das referidas razões poderia conduzir a resultados pouco confiáveis.

III.1.9- Caracterização por espectroscopia de refletância difusa na região UV-vis

Este experimento foi realizado com o objetivo principal de verificar possíveis interferências do suporte crisotila na interação das partículas de TiO_2 com a radiação UV-vis, uma vez que é pretendida a aplicação do óxido suportado como fotocatalisador. Também foi visada a determinação dos valores de intervalo de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), ou valores de "gap" ótico, para amostras de TiO_2 livre e suportado em crisotila.

Para tanto, foram obtidos espectros de refletância difusa, na faixa de 360 a 720 nm , de amostras de TiO_2 e crisotila livres, e de amostras constituídas de várias quantidades de TiO_2 suportadas numa quantidade fixa de crisotila, conforme ilustra a figura 16.

% Refletância



comprimento de onda (nm)

Figura 16. Espectros de refletância difusa na região UV-vis de amostras de (—) TiO_2 e (—) crisotila livres, e de amostras constituídas de (—) 45, (—) 18 e (—) 7 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila.

O espectro do TiO_2 livre indica que, na faixa de 720 a cerca de 400 nm, praticamente toda a radiação incidente é refletida pela superfície da amostra. Por outro lado, uma brusca e crescente redução na porcentagem de refletância é verificada na faixa de cerca de 400 a 360

nm, ou seja, a amostra começa a absorver fótons, os quais serão os responsáveis pela produção de um estado excitado, que pode ser visualizado como um par elétron-buraco. Assim, através de uma observação superficial do espectro de refletância do TiO_2 , é possível estimar que o valor da barreira de energia entre a BV e a BC para este óxido situe-se por volta do valor correspondente a 400 *nm*.

O espectro da crisotila revela que a superfície da amostra reflete cerca de 70% da radiação incidente, na faixa de 720 a cerca de 480 *nm*. Uma redução pouco acentuada na porcentagem de refletância é verificada quando fóton com comprimento de onda inferior a cerca de 480 *nm* incidem sobre a superfície das fibras.

Os espectros das amostras de TiO_2 suportado em crisotila apresentam aspectos comuns tanto ao espectro da crisotila (redução pouco acentuada na porcentagem de refletância para comprimentos de onda inferiores a cerca de 480 *nm*) quanto ao espectro do TiO_2 (redução crescente e brusca na porcentagem de refletância, na faixa de cerca de 400 a 360 *nm*) livres. Na faixa de 720 a 400 *nm*, as amostras de TiO_2 suportado refletem cerca de 15% a menos que a amostra de TiO_2 livre, e aproximadamente 10% a mais que a amostra de crisotila. Visualmente, o "gap" do TiO_2 parece não ser alterado com o seu suporte sobre crisotila, devendo possuir um valor de energia correspondente a cerca de 400 *nm* para todas as amostras. Pode-se observar também que, a medida em que a quantidade de óxido suportado diminui de 45 para 7 *mg*, a redução na porcentagem de refletância, na faixa de 400 a 360 *nm*, torna-se menos brusca.

O valor da barreira de energia entre a BV e a BC, a partir de espectros de refletância difusa, pode ser calculada com o auxílio da equação de Kubelka-Munk para amostras opacas:

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R = K/S \quad (7)$$

onde:

$F(R)$, denominada função de remissão, representa a razão entre o coeficiente de absorção, K , e o coeficiente de espalhamento, S , da radiação pela superfície da amostra.

$R = \% \text{ refletância} / 100$, é a fração de refletância.

A função de remissão pode ser calculada, para cada comprimento de onda do espectro, a partir de seus respectivos valores de fração de refletância, empregando a equação 7. A determinação do "gap" ótico é feita através da construção um gráfico de $F(R)$ em função da energia da radiação (ou de seu comprimento de onda). O valor do "gap" corresponde ao valor de energia a partir do qual $F(R)$ tende a zero.

A tabela V registra os valores de "gap" ótico calculados a partir da equação 7 e de gráficos semelhantes ao mostrado na figura 17, para amostras de TiO_2 livre e suportado em crisotila.

TABELA V. Valores de "gap" ótico para amostras de TiO_2 livre e suportado em crisotila, calculados a partir dos espectros de refletância difusa das mesmas

Amostras	"gap" ótico (eV)
TiO ₂ livre	3,23
45 mg TiO ₂ / 100 mg crisotila	3,22
18 mg TiO ₂ / 100 mg crisotila	3,21
7 mg TiO ₂ / 100 mg crisotila	3,21

O valor calculado para o "gap" ótico de energia do TiO_2 livre concorda com o valor determinado por Pak e Ventov, de 3,23 eV, para o TiO_2 anatase, segundo Kraeutler e Bard [36]. Os valores de "gap" obtidos para as amostras de TiO_2 suportado em crisotila são muito próximos ao calculado para o TiO_2 livre, o que confirma que o suporte

do óxido sobre a crisotila não altera significativamente o valor do "gap" do mesmo.

Os resultados determinados indicam que apenas fontes de radiação que emitem fótons com comprimento de onda igual ou inferior a 397 nm estarão aptas a fotoexcitar o TiO_2 suportado em crisotila. Fontes de radiação emitindo fótons acima deste comprimento de onda não produzirão o estado fotoexcitado.

A figura 17 apresenta o gráfico de $F(R)$ em função da energia, expressa em elétrons-volt (eV), para a amostra de TiO_2 livre como um exemplo do tipo de curva empregada nos cálculos dos intervalos de energia.

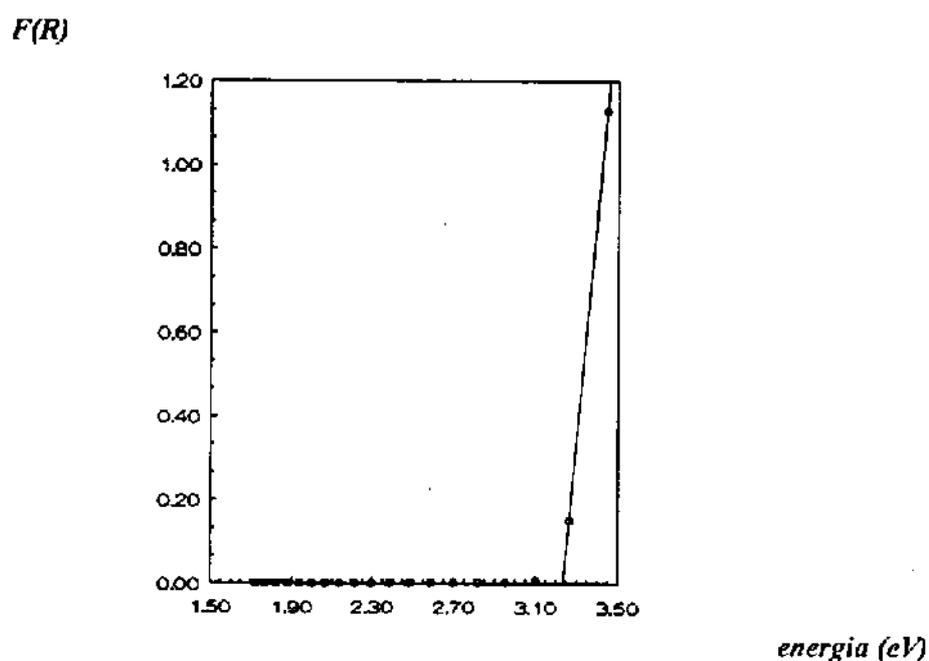


Figura 17. Gráfico de $F(R)$ em função da energia (eV) usado na determinação do "gap" ótico de uma amostra de TiO_2 livre, a partir de seu espectro de refletância difusa e da equação de Kubelka-Munk (equação 7).

III.1.10- Caracterização do TiO_2 suportado em crisotila por microscopia eletrônica de varredura

A figura 18 apresenta a imagem, formada por elétrons secundários, de uma amostra constituída por 42 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila, obtida a partir de partículas do óxido dispersas em água destilada.

Analisando a micrografia, é possível distinguir os dois materiais (fibras e grãos de TiO_2). Pode ser observado que tanto partículas isoladas de TiO_2 quanto pequenos agregados de óxido encontram-se presentes na superfície das fibras.



Figura 18. Imagem obtida por elétrons secundários, através de um microscópio eletrônico de varredura, da superfície de uma amostra de 42 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila. Magnificação de 1.000 vezes.

III.2- Aplicação do TiO_2 suportado em crisotila em reações de fotodegradação de um surfactante aniônico

Reações de decomposição de um surfactante aniônico foram escolhidas para avaliar a crisotila como suporte para o TiO_2 , visto que este tipo de surfactante encontra-se presente na formulação da maioria dos produtos de limpeza presentes no mercado. A escolha do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), dentre os diversos surfactantes aniônicos existentes, é justificada pelo fato de partículas de TiO_2 dispersas terem sido empregadas com sucesso na degradação do mesmo [60].

III.2.1- Monitoramento das reações de fotodegradação de DBS

O monitoramento das reações de fotodegradação de DBS catalisadas por TiO_2 suportado em crisotila foi realizado através de observações de alterações na banda a 223 nm, relativa à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da porção aromática da molécula de surfactante. A figura 19 registra o espectro de absorção de uma solução aquosa de DBS 0,12 mmol/L, o qual apresenta um máximo de absorção em 223 nm.

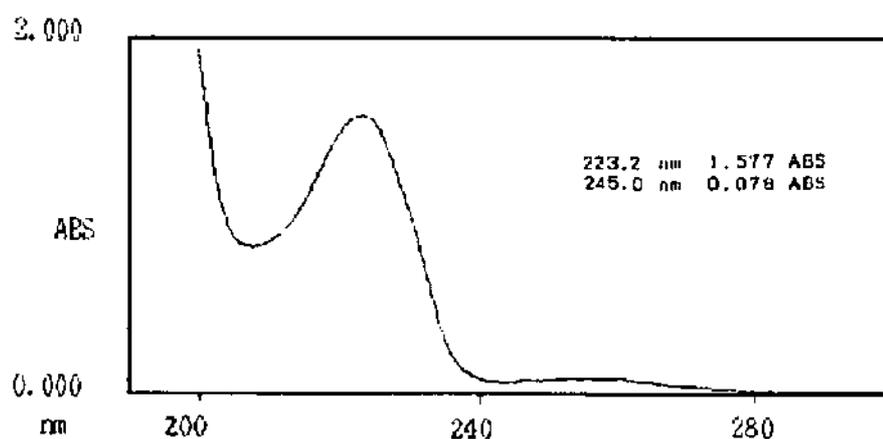


Figura 19. Espectro de absorção UV de uma solução aquosa de DBS 0,12 mmol/L.

A quantificação da fotodegradação foi realizada com auxílio de curvas de calibração. A figura 20 ilustra uma das curvas de calibração construídas para a quantificação da fotodegradação do DBS. Curvas de calibração semelhantes à esta foram obtidas no mesmo dia em que as reações foram realizadas e monitoradas. Todas as curvas de calibração construídas apresentaram intercepto com a ordenada próximos de zero, inclinações bastante próximas entre si, e coeficientes de determinação (r^2) próximos à unidade.

Concentração de DBS (mmol/L)

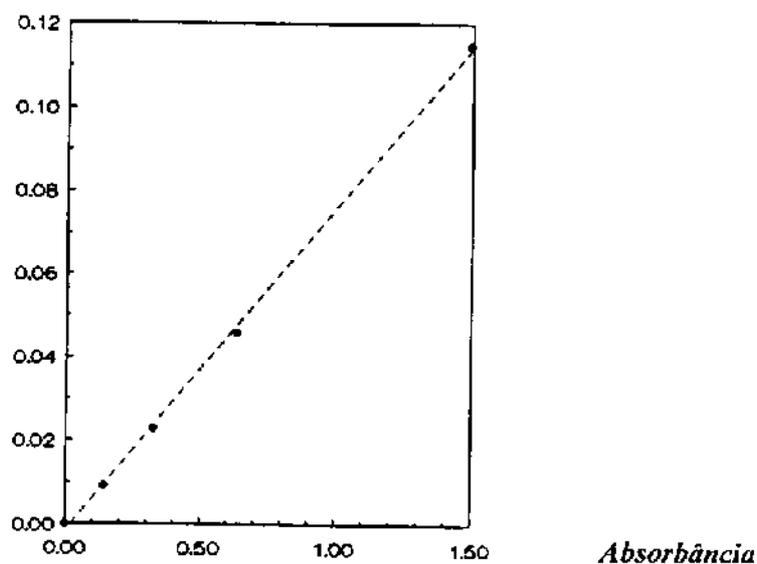


Figura 20. Curva de calibração construída para quantificar as reações de fotodegradação de DBS catalisadas por TiO_2 suportado em crisotila. Esta curva é descrita pela equação $[\text{DBS}] = (0,077 \times \text{absorbância}) - 0,0016$, e apresenta $r^2 = 0,999$.

III.2.2- Ensaio exploratório: avaliação do tipo de fonte de radiação empregada nas reações de fotodegradação de DBS

Este ensaio foi realizado visando determinar qual entre dois tipos de fonte de radiação, luz solar ou lâmpada a vapor de mercúrio 125 W

sem camisa, seria mais eficiente em reações de fotodegradação de soluções aquosas de DBS, catalisadas por 90 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila.

A figura 21 apresenta os resultados obtidos através dos espectros de absorção de soluções aquosas de DBS 0,12 mmol/L expostas, durante 160 min, à radiação emanada pelo sol e pela lâmpada, em presença do catalisador suportado. Também são mostrados os espectros dos controles (solução de DBS irradiada pelo sol e pela lâmpada em ausência de catalisador suportado e solução de DBS mantida em contato com o catalisador suportado no escuro).

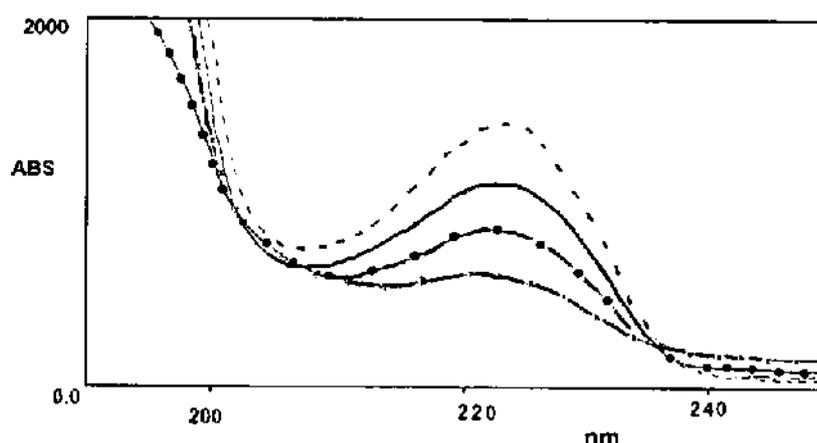


Figura 21. Espectros de absorção na região UV de soluções de DBS (concentração inicial de 0,12 mmol/L) expostas por 160 min à radiação emanada pelo (x) sol (dia ensolarado de maio de 1994, em Campinas-latitude 24° sul, das 10:30 às 13:10 h) e pela (•) lâmpada a vapor de mercúrio 125 W (sem camisa), em presença de 90 mg TiO_2 /100 mg crisotila. Os controles são: DBS irradiado por 160 min pelo (- -) sol e pela (- -) lâmpada em ausência de TiO_2 /crisotila; (—) DBS mantido em contato com 90 mg TiO_2 /100 mg crisotila por 160 min no escuro.

Os espectros da figura 21 indicam que ocorre a decomposição do DBS catalisada por TiO_2 /crisotila, conduzida tanto pela luz solar quanto

pela radiação emanada pela lâmpada. Entretanto, a luz solar remete a uma maior eficiência. Também pode-se verificar que ocorre redução significativa na absorbância da solução de DBS, a qual permaneceu em contato com TiO_2 /crisotila no escuro. Em princípio, esta redução pode ser atribuída à adsorção de DBS na superfície do catalisador suportado.

III.2.3- Avaliação da eficiência do TiO_2 suportado em crisotila nas reações de fotodegradação

Este experimento teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores constituídos de 35 e 85 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila, em reações com duração de 4 h, conduzidas pela luz solar (dia ensolarado de julho de 1994, em Campinas, das 10:30 às 14:30 h). Também foi avaliado o comportamento de um sistema constituído apenas de solução de DBS em contato com 100 mg de crisotila.

A tabela VI apresenta os resultados da avaliação da fotoatividade do TiO_2 suportado em crisotila. Nesta tabela, a coluna da esquerda indica as condições de reação, a coluna do meio mostra a concentração de DBS após 4 h de exposição ou não à radiação, e a coluna da direita registra a porcentagem de redução na concentração de DBS após a reação.

Os dados tabelados mostram que a solução de DBS após irradiação, em ausência de TiO_2 suportado em crisotila, sofre uma redução insignificante em sua concentração. Por outro lado, as soluções expostas ao sol em presença de TiO_2 /crisotila ou de crisotila livre, apresentam redução significativa em suas concentrações. Pode-se verificar que as soluções de DBS que permaneceram em contato com TiO_2 /crisotila ou com crisotila livre no escuro também sofrem redução em suas concentrações. Esta redução é atribuída, em princípio, à adsorção de DBS sobre a superfície destes materiais.

TABELA VI. Avaliação da fotoatividade do TiO_2 suportado em crisotila em reações de fotodegradação de DBS com duração de 4 h, conduzidas pela luz solar

Condições	$[\text{DBS}]_f$ (mmol/L)	% Redução em $[\text{DBS}]_i$
DBS + hv	0,118	0,3
DBS + A + hv	$0,039 \pm 0,001^a$	67 ± 1
DBS + A (escuro)	0,084	29
DBS + B + hv	$0,027 \pm 0,001^a$	77 ± 1
DBS + B (escuro)	0,092	23
DBS + crisotila ^b + hv	$0,056 \pm 0,002^a$	53 ± 2
DBS + crisotila ^b (escuro)	0,074	38

A = ~ 35 mg TiO_2 /100 mg crisotila; B = ~ 85 mg TiO_2 /100 mg crisotila.

$[\text{DBS}]_f$ = concentração da solução após 4 h de exposição ou não ao sol.

$[\text{DBS}]_i$ = concentração inicial de 0,119 mmol/L; ^aMédias de duplicatas; ^b100 mg.

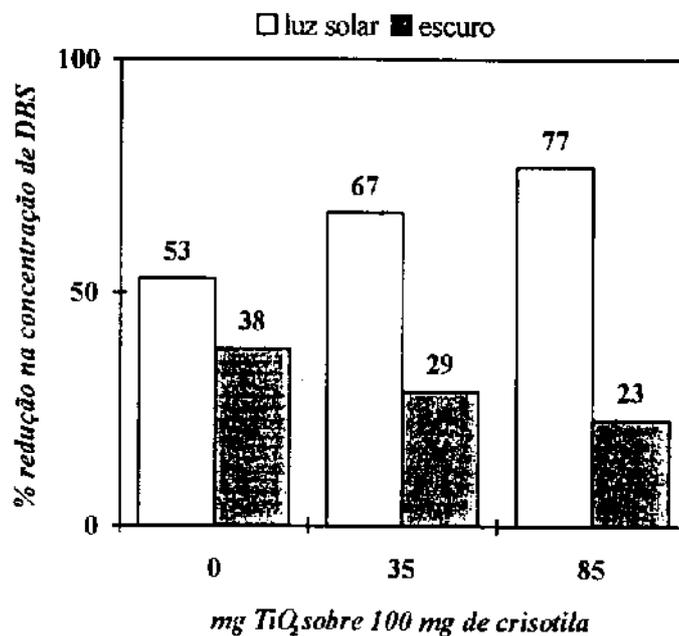


Figura 22. Avaliação da eficiência do TiO_2 suportado em crisotila em reações de fotodegradação de DBS.

A figura 22 ilustra duas tendências interessantes observadas a partir dos dados da tabela VI. Uma delas é a tendência do aumento da eficiência na fotodegradação do DBS com o aumento da quantidade de TiO_2 suportado em 100 mg de crisotila. A outra tendência é relativa à diminuição da concentração de DBS mantidas em contato com os catalisadores no escuro, em função do aumento da quantidade de TiO_2 suportado em crisotila.

III.2.4- Curvas de cinética de fotodegradação de DBS catalisada por TiO_2 /crisotila

A figura 23 apresenta curvas de porcentagem de fotodegradação de uma solução aquosa de DBS (concentração inicial de 0,12 mmol/L) em função do tempo de exposição à luz solar, empregando 35 e 85 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila como catalisadores.

Estas curvas foram construídas visando verificar o efeito do tempo de exposição à radiação na decomposição do DBS em presença de TiO_2 /crisotila, e da quantidade de catalisador suportado na cinética de fotodegradação do surfactante. A tabela VII registra os dados experimentais utilizados na construção das curvas da figura 23.

TABELA VII. Efeito do tempo de exposição da solução de DBS 0,12 mmol/L à radiação solar em presença de TiO_2 /crisotila

Tempo de irradiação (h)	Fotodegradação de DBS (%)	
	35 mg TiO_2 /100 mg crisotila	85 mg TiO_2 /100 mg crisotila
0	0	0
0,5	—	37 ± 3
1	28 ± 5	55 ± 5
2	46 ± 2	66 ± 8
3	59 ± 9	71 ± 7
4	70 ± 5	77 ± 5

Os dados da tabela são médias de duplicatas com suas respectivas estimativas de desvios padrão.

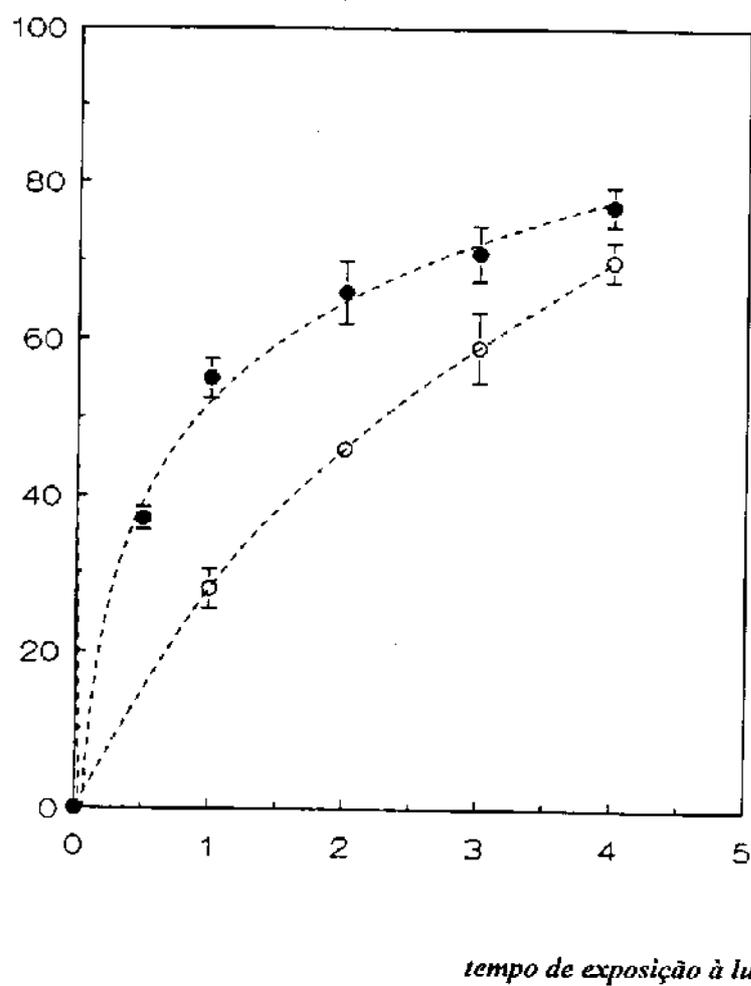
Fotodegradação de DBS (%)

Figura 23. Efeito do tempo de exposição de uma solução de DBS 0,12 mmol/L, à radiação solar (dia ensolarado de julho de 1994, em Campinas, durante o período das 10:30 às 14:30 h) em presença de (●) 85 e (○) 35 mg de TiO₂ suportados em 100 mg de crisotila. Os pontos experimentais são médias de duplicatas e suas respectivas barras referem-se às estimativas de desvios padrão.

Analisando as curvas apresentadas na figura 23, pode-se verificar que com o aumento do tempo de exposição à luz solar, há um aumento na porcentagem de fotodegradação do DBS catalisada por TiO_2 /crisotila. As curvas possuem perfis distintos e é nítido, para ambas, que o estado estacionário não foi atingido, considerando o intervalo de tempo dentro do qual as curvas foram obtidas.

III.2.5- Reaproveitamento do TiO_2 suportado em crisotila em reação de fotodegradação de DBS

Um catalisador constituído por 35 mg de TiO_2 suportados em 100 mg de crisotila foi utilizado em duas reações de fotodegradação de DBS, ambas com duração de 4 h. Na primeira utilização, este catalisador conduziu a um rendimento de 68 % na decomposição do DBS. Após a lavagem e secagem do catalisador, conforme descrito no item II.3.6, o mesmo foi utilizado novamente para fotocatalisar a degradação do DBS, conduzindo a um rendimento de 61%, o qual representa 91% do rendimento da primeira reação. Este resultado indica que a eficiência do TiO_2 suportado é praticamente mantida em sua segunda utilização em reações de fotodegradação de DBS.

III.2.6- Avaliação do TiO_2 suportado em crisotila após reação de fotodegradação de DBS

A figura 24 apresenta o espectro FT-IR, por reflexão, de uma amostra de TiO_2 /crisotila empregada como catalisador na fotodegradação de DBS, o qual foi obtido após lavagem da amostra com 1 L de água destilada e secagem a 120°C por 24 h. Adicionalmente, esta figura registra os espectros do DBS e de uma amostra de TiO_2 /crisotila não utilizada como fotocatalisador.

A comparação entre os espectros permite constatar que, dentro da sensibilidade oferecida por esta técnica: a superfície do catalisador suportado não sofre alterações significativas após atuação em reações de fotodecomposição do surfactante; o tratamento de lavagem e secagem utilizado é eficiente, uma vez que, aparentemente, não há indícios da

presença de DBS no espectro da amostra de TiO_2 /crisotila empregada como fotocatalisador.

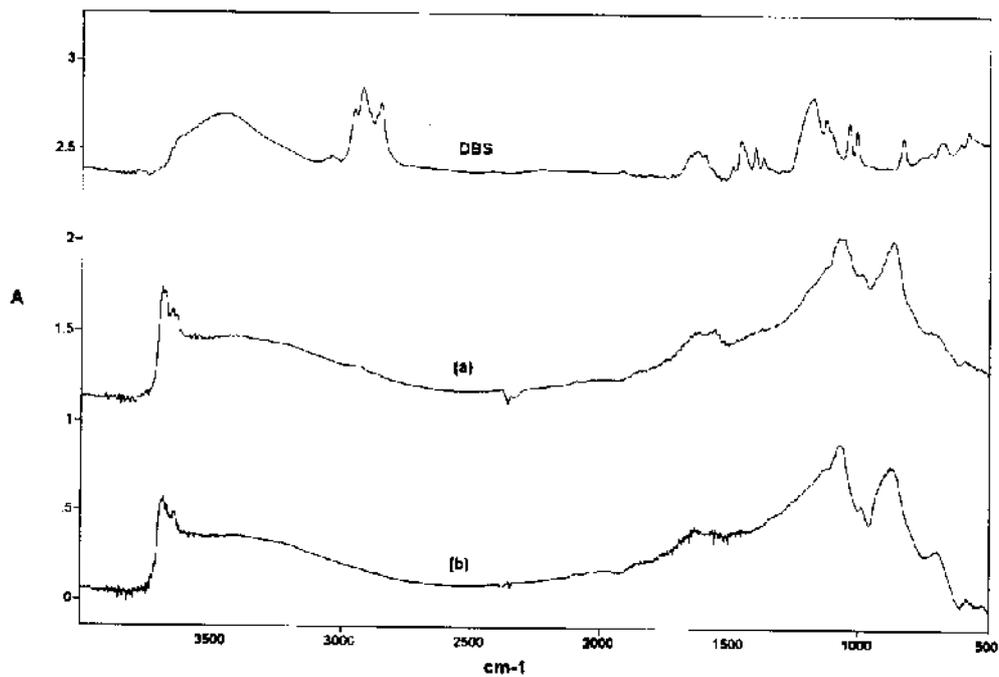


Figura 24. Espectros FT-IR, obtidos por reflexão, de amostras de (a) TiO_2 /crisotila empregada na fotodegradação de DBS, (b) TiO_2 /crisotila não utilizado como fotocatalisador, e DBS.

IV- DISCUSSÃO

IV.1- Deposição de partículas dispersas de TiO_2 sobre fibras de crisotila

- Evidências sobre a interação entre as partículas e as fibras

Os experimentos relativos à deposição de partículas de TiO_2 sobre fibras de crisotila indicam a ocorrência de uma forte interação eletrostática entre as partículas do óxido e a superfície da crisotila. Tal tipo de interação era previsível, uma vez que, sob as condições de pH nas quais foram realizados os ensaios (pH 6,5-7), a crisotila apresenta carga superficial líquida positiva e o TiO_2 , negativa.

Em presença de um eletrólito inerte (o NaCl, numa concentração inferior à *ccc* tanto do TiO_2 quanto da crisotila), foi verificado um aumento na quantidade de óxido depositada sobre as fibras, conforme ilustram as isotermas apresentadas na figura 11. Um comportamento similar a este tem sido frequentemente relatado na literatura [13, 15, 20, 21, 65, 66]. Vincent e colaboradores [13] justificaram o aumento na adsorção de pequenas partículas de látex polimérico sobre partículas maiores (com carga oposta) com o aumento da concentração de eletrólito inerte em termos da espessura da dupla camada elétrica. Hansen e Matijevic [15] lançaram mão da mesma justificativa utilizada por Vincent e colaboradores, para explicar o aumento na adsorção de partículas de látex polimérico sobre óxidos metálicos com o aumento da força iônica do meio. O aumento verificado na deposição de TiO_2 sobre crisotila, em presença de NaCl, também pode ser atribuído à espessura da dupla camada elétrica, levando em consideração a ocorrência de interações laterais entre as partículas vizinhas de TiO_2 depositadas.

Em ausência do eletrólito inerte, a dupla camada elétrica das partículas de TiO_2 possui uma espessura superior àquela adquirida em presença do eletrólito. Portanto, uma vez que a dupla camada é mais espessa, interações laterais repulsivas entre partículas vizinhas depositadas tornam-se pronunciadas à distâncias relativamente grandes, se comparadas ao diâmetro das partículas, sendo requerido um maior

espaçamento entre elas. Conseqüentemente, é esperado que uma menor quantidade de TiO_2 possa ser depositada sobre uma dada quantidade de crisotila. A atração mútua entre as partículas e as fibras, que possuem cargas líquidas superficiais opostas, sucede mesmo a grandes distâncias de separação.

Por outro lado, em presença do eletrólito inerte, a espessura da dupla camada elétrica das partículas é diminuída. Sendo assim, interações laterais repulsivas entre partículas vizinhas depositadas devem tornar-se efetivas somente à distâncias de separação menores. Desta forma, a presença do eletrólito permite uma maior proximidade entre as partículas já depositadas, tornando possível a deposição de uma maior quantidade de TiO_2 sobre a mesma quantidade de fibras.

Através de um cálculo simples, que supõe empacotamento cúbico cerrado das partículas de TiO_2 (aproximadamente esféricas, com diâmetro médio de cerca de $0,2 \mu\text{m}$) sobre crisotila (área superficial específica de $14 \text{ m}^2/\text{g}$, obtida por adsorção BET de nitrogênio), foi estimado que a cobertura total de 100 mg de fibras deve ocorrer com $5,8 \times 10^{-11} \text{ mol de partículas}$ do óxido (ou 569 mg). A quantidade máxima de TiO_2 inicialmente dispersa empregada experimentalmente (500 mg), embora próxima, é inferior a este valor, o que pode justificar o comportamento linear (ou a ausência do *pseudo* patamar) da isoterma obtida em presença do eletrólito inerte (figura 11). Não obstante, a área superficial da crisotila disponível para as partículas de TiO_2 é, indubitavelmente, inferior à área disponível para moléculas de nitrogênio. Portanto, o valor calculado da quantidade de óxido requerida para a total cobertura das fibras (a partir da área superficial específica BET da crisotila) deve ser, com certeza, superestimado.

A micrografia apresentada na figura 18, embora referente a uma amostra de TiO_2 /crisotila obtida em ausência de eletrólito inerte, indica a presença tanto de partículas individuais quanto de pequenos agregados do óxido depositados sobre as fibras. Como o valor calculado da quantidade de TiO_2 necessária para o recombrimento total de uma dada área superficial de crisotila é superestimado, e como ocorre a deposição de agregados de óxido sobre a crisotila, é pertinente considerar que o aumento da deposição de TiO_2 sobre crisotila, verificado na presença de

NaCl, também possa estar relacionado à possibilidade da fixação de partículas de TiO_2 sobre partículas já depositadas. Neste caso, a homodeposição ocorreria concomitantemente à heterodeposição, e poderia ser explicada considerando a eliminação das forças repulsivas entre as partículas de TiO_2 , em decorrência da presença do eletrólito inerte. Um comportamento similar a este foi descrito por Alinec e colaboradores [25], num estudo sobre a deposição de látex polimérico em fibras de celulose de carga oposta.

O efeito provocado pela presença do eletrólito inerte na deposição do TiO_2 sobre crisotila põe em evidência a natureza eletrostática da interação entre as partículas e as fibras. Não obstante, os experimentos realizados para a verificação da estabilidade de suspensões de amostras de TiO_2 /crisotila parecem sugerir que algum outro tipo de interação (mais efetiva) ocorra entre os referidos materiais.

Alinec [67] mostrou experimentalmente que cerca de 50% das partículas de látex de poliestireno, depositadas sobre fibras de celulose com carga oposta, poderiam ser removidas, em poucos minutos, através da adição de NaCl 0,1 mol/L, mediante agitação mecânica. O autor atribuiu seu resultado à tenue interação, de natureza eletrostática, entre as partículas e as fibras.

Enzweiler [1] conseguiu remover grande parte das partículas de ouro coloidal adsorvidas sobre óxido de ferro, mediante adição de agentes que modificavam as características superficiais tanto do óxido metálico quanto do ouro coloidal [citrato de sódio (5×10^{-4} mol/L); nitrato de sódio (0,1 mol/L); hidróxido de sódio]. Segundo a autora, apesar da energia de interação entre as partículas de ouro e de óxido ser elevada (várias dezenas de kT), a desorção verificada em presença de espécies capazes de modificar condições superficiais das heteropartículas denuncia, de maneira inequívoca, a natureza essencialmente eletrostática da interação ouro coloidal-óxido de ferro.

É sabido que a carga superficial do TiO_2 sofre alterações, por adsorção de prótons, quando o surfactante DBS está presente. Esta alteração é oriunda da adsorção específica de íons DBS^- à superfície do óxido [68]. Se a natureza da interação entre TiO_2 e crisotila fosse exclusivamente eletrostática, seria esperado que ocorresse um

desprendimento de óxido muito superior ao observado (14%), ao serem submetidas suspensões de amostras de TiO_2 /crisotila, em solução de DBS, ao ultra-som. Somando-se ao fato do DBS ser capaz de alterar a carga superficial do TiO_2 , o ultra-som representa uma energia de ativação para o desprendimento. Portanto, parece razoável considerar a possibilidade da ocorrência de outro tipo de interação, além da eletrostática, entre as partículas e as fibras. Este resultado, aliado ao fato das isotermas obtidas possuírem perfil de alta afinidade, aponta para a irreversibilidade do processo de deposição em questão.

- Efeito da temperatura na deposição de TiO_2 sobre crisotila

As isotermas apresentadas na figuras 8 e 9 mostram claramente que a temperatura não altera, de forma apreciável, a deposição de partículas de TiO_2 sobre fibras de crisotila. Adicionalmente, os valores de K calculados segundo o modelo de Langmuir (tabela III) são bastante próximos entre si, não podendo ser estatisticamente distinguidos uns dos outros em função da temperatura. Desta forma, há fortes evidências de que o processo de deposição em questão seja governado por fatores entrópicos (a 30°C , por exemplo, foi determinado, a partir do valor de K a esta temperatura e da suposição de que $\Delta H_{ads}^c \cong 0$, que $\Delta S_{ads}^c = +203 \text{ J/K mol partícula}$), uma vez que a entalpia parece pouco contribuir para a energia livre líquida do mesmo.

Este tipo de comportamento não é usualmente observado. Em muitos sistemas heteroparticulados é verificado um comportamento inverso, ou seja, o termo entrópico pode ser negligenciado, dada a sua desprezível contribuição, em relação ao termo entálpico, à energia livre de interação, conforme salienta Everett. [69]

Hansen e Matijevic [15] observaram, experimentalmente, que a energia livre de interação entre partículas de látex polimérico e hidróxido de alumínio tornava-se mais negativa com o aumento da temperatura. Esta observação implica, segundo a equação 6, que tanto a entalpia quanto a entropia do sistema por eles estudado devem possuir valor positivo. Devido ao fato da dependência da energia livre com a temperatura não poder ser explicada em termos das energias eletrostática

e de van der Waals ocorrentes entre as heteropartículas, os autores relacionaram-na a variações na energia potencial total de interação em função da distância de separação. A distância de separação pode ser fortemente afetada por moléculas de cadeia longa adsorvidas sobre a superfície das partículas de látex, bem como pela hidratação do óxido metálico. Assim, um aumento da temperatura poderia conduzir a mudanças nas superfícies tanto do látex quanto do óxido, permitindo uma maior aproximação entre estes dois materiais. A consequência da diminuição da distância de separação com o aumento da temperatura refletiria num aumento da energia potencial total de interação.

A relação entre parâmetros termodinâmicos de heterodeposição e camadas de hidratação de óxidos, proposta por Hansen e Matijevic, poderia servir como base de especulações sobre uma possível relação entre o valor positivo obtido para a entropia de deposição de TiO_2 sobre crisotila e alterações na estrutura das camadas de hidratação destes dois materiais.

Embora a interação entre as partículas e as fibras resulte em perda de graus de liberdade, o que implica num ΔS negativo, é possível que, ao ocorrer, tenha como consequência a destruição de estruturas de hidratação, supostamente bem organizadas, tanto das partículas de óxido quanto das fibras de crisotila. A destruição destas estruturas conduziria a um ΔS positivo, superior ao valor do ΔS negativo (em módulo). Logo, a soma destes dois termos entrópicos resultaria num valor positivo para a entropia líquida do processo de deposição de TiO_2 sobre crisotila.

IV.2- Aplicação do TiO₂ suportado em crisotila em reações de fotodegradação de DBS

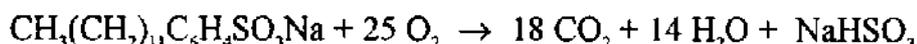
A degradação fotoquímica de poluentes orgânicos pode ser classificada em três processos [60]:

- degradação primária, necessária para alterar características ou propriedades das substâncias.

- degradação secundária, a qual conduz a subprodutos ambientalmente aceitáveis.

- degradação final, que remete à mineralização quantitativa do substrato orgânico a CO₂ e H₂O.

Na fotodegradação de DBS, o O₂ é um ingrediente essencial para que a completa mineralização do surfactante seja processada, conforme indica a equação apresentada a seguir:



Embora o ideal seja a ocorrência da mineralização completa do DBS, os processos de degradação primária e secundária do surfactante são suficientes para produzir a supressão de sua atividade superficial, podendo ser considerados ambientalmente aceitáveis. A supressão da atividade superficial do DBS dá-se via dessulfonização ou via decomposição da porção aromática das moléculas do mesmo. [60]

É sabido que a eficiência do TiO₂ em catalisar reações de fotodegradação de compostos orgânicos é dependente da densidade de fluxo de radiação incidente sobre o mesmo (quanto maior a densidade de fluxo de radiação, maior a eficiência do óxido, até que um limite de saturação seja atingido), conforme mostraram Al-Sayyed e colaboradores [70], em investigações sobre a fotodecomposição de clorofenol, e Hidaka e colaboradores [60], em seu estudo sobre a fotodegradação de DBS.

Portanto, conhecimentos sobre a atividade superficial dos subprodutos das reações de fotodegradação de DBS (através de medidas de tensão superficial, por exemplo), bem como sobre a densidade de fluxo de radiação incidente sobre o catalisador, são indispensáveis para que uma avaliação da eficiência do TiO_2 na decomposição do surfactante possa ser feita.

Neste trabalho, as reações de fotodegradação de DBS foram realizadas sob total desconhecimento da densidade de fluxo de radiação incidente sobre o catalisador TiO_2 /crisotila. Também não foram obtidas informações a respeito da atividade superficial dos subprodutos das reações. Sendo assim, torna-se difícil avaliar a atuação do TiO_2 /crisotila, bem como entender o real significado do rendimento máximo obtido, de 77% (conseguido após 4 h de exposição solar, a partir de 85 mg TiO_2 /100 mg crisotila). Entretanto, o simples fato de ter sido verificada a manutenção da fotoatividade do TiO_2 suportado em crisotila (aliada à facilidade na separação do catalisador suportado do meio reacional) é indicativo de que o TiO_2 /crisotila pode constituir uma alternativa promissora na descontaminação de efluente, e justifica o prosseguimento de investigações sobre a aplicação deste catalisador.

A título de curiosidade, Hidaka e colaboradores [60], que utilizaram partículas dispersas de TiO_2 (50 mg) para fotocatalisar a degradação do DBS, obtiveram um rendimento de 100% na decomposição de 0,14 mmol/L do surfactante, após 2 h de exposição à luz solar, o que representa, portanto, um rendimento cerca de 20% superior ao obtido no presente trabalho, em metade do tempo de irradiação. A densidade de fluxo de radiação incidente, medida pelos autores, foi de 60 mW/cm².

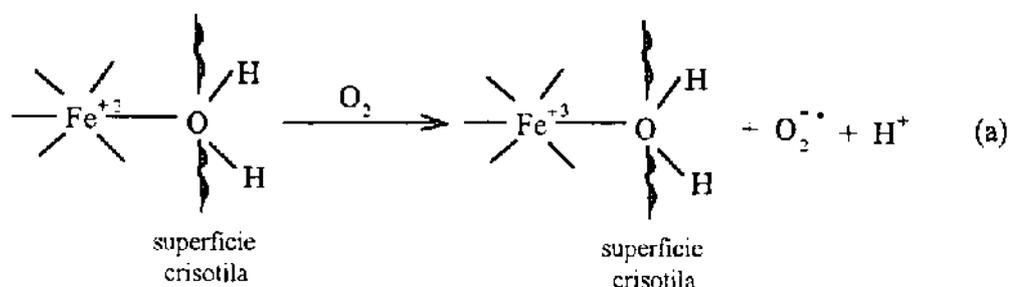
Os experimentos de fotodegradação de DBS, realizados em função da quantidade de TiO_2 suportado em crisotila, mostram que o aumento da quantidade de óxido suportado (de 35 para 85 mg/100 mg crisotila) conduz a um aumento de cerca de 11% no rendimento de reações com duração de 4 h (tabela VI e figura 22). A velocidade inicial das reações também aumenta com o aumento da quantidade de TiO_2 suportado, o que pode ser visualizado a partir das curvas de cinéticas apresentadas na figura 23 e dos dados da tabela VII.

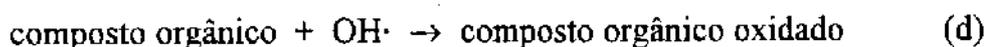
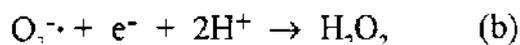
O aumento tanto no rendimento quanto na velocidade inicial de reações fotocatalíticas com o aumento na quantidade de TiO_2 é esperado, até que um dado nível, correspondente à completa absorção da radiação incidente (potencialmente capaz de ser absorvida) pelo óxido, seja atingido. [70]

Foi verificado que soluções de DBS irradiadas em presença de crisotila livre sofrem uma redução nitidamente maior em suas concentrações que soluções que permaneceram em contato com as fibras no escuro (tabela VI e figura 22).

É conhecida a capacidade da crisotila em catalisar a geração de radicais livres hidroxila, os quais são considerados poderosos agentes oxidantes, a partir do oxigênio biodisponível, tanto em presença como em ausência de radiação. Tal capacidade está relacionada à impurezas de ferro presentes na composição deste mineral. Zalma e colaboradores [71] constataram, através de análise por difração de raios-X de amostras de crisotila de Quebec, que os íons Mg^{+2} da estrutura de brucita são parcialmente substituídos por Fe^{+2} . A redução de O_2 a $\text{OH}\cdot$, segundo os referidos autores, é realizada pela transferência de elétrons provenientes dos sítios doadores de elétrons (fundamentalmente grupos OH_2 , em baixa coordenação, ligados aos íons Fe^{+2}) da superfície da crisotila. Os radicais hidroxila assim gerados podem iniciar reações de oxidação de substratos orgânicos.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho parecem indicar fortemente que a crisotila atua como agente iniciador da decomposição de DBS. As reações apresentadas a seguir, esquematizam a participação da crisotila na oxidação de compostos orgânicos genéricos.





Os dados da tabela VI (e figura 20) também fornecem a informação de que a diminuição da quantidade de TiO_2 suportado em crisotila (de 0 a 85 mg/100 mg crisotila) remete a um aumento na redução da concentração de soluções de DBS, as quais permaneceram em contato com os catalisadores no escuro.

Em princípio, a redução da concentração de soluções de DBS, as quais permaneceram em contato com os catalisadores no escuro, foi atribuída à adsorção do surfactante na superfície dos mesmos. No entanto, uma vez que a crisotila é capaz de catalisar a geração de radicais hidroxila em ausência de radiação e que a redução na concentração de DBS diminui com o aumento do grau de cobertura das fibras pelo óxido, parece razoável suspeitar da ocorrência de reações de decomposição do surfactante no escuro (devido à presença da crisotila), as quais estariam, junto com a adsorção, contribuindo para a redução observada.

V- CONCLUSÕES

- Deposição de TiO_2 sobre crisotila

Foi verificada uma relação de independência entre a quantidade de TiO_2 depositada sobre crisotila e a quantidade de fibras presentes. Tal relação revela que o sistema em questão não se comporta como um sistema clássico.

Os estudos cinéticos de deposição de TiO_2 sobre crisotila mostraram que um estado estacionário é atingido, após um tempo de contato de cerca de 20 *min* entre os materiais. A equação desenvolvida por Alinec e colaboradores ajustou-se razoavelmente bem às curvas de cinética de deposição obtidas experimentalmente.

A deposição de partículas de TiO_2 , dispersas em água, sobre crisotila apresentou-se quantitativa na faixa de 0 a 2,5 g do óxido por g de crisotila. A presença de um eletrólito inerte conduziu à deposição quantitativa na faixa de 0 a 4 g de óxido por g de crisotila. Este aumento na quantidade depositada, verificado em presença do eletrólito, foi justificado em termos da diminuição da espessura da dupla camada elétrica das partículas de TiO_2 , e denuncia a natureza eletrostática das interações partícula-fibra.

Por outro lado, a remoção de quantidade relativamente pequena de óxido de amostras de TiO_2 /crisotila, após a adição de uma espécie capaz de modificar características superficiais do TiO_2 (o DBS) e de uma energia de ativação para o desprendimento (o ultra-som), embora constitua um problema do ponto de vista prático, indica que a união entre as fibras e as partículas não é exclusivamente devida à atração eletrostática ocorrente entre ambas. Este resultado, aliado ao fato das isotermas obtidas possuírem perfil de alta afinidade, sugere que o processo de deposição estudado é irreversível.

Foi verificado que a temperatura não exerce efeito significativo na deposição do TiO_2 sobre crisotila, o que sugere que o processo estudado é governado fundamentalmente por fatores entrópicos. O valor positivo obtido para a entropia líquida de deposição foi relacionado à destruição de estruturas de hidratação (supostamente bem organizadas)

tanto das partículas quanto das fibras, resultante da interação entre os materiais.

Através de espectroscopia FT-IR não foi possível extrair qualquer tipo de informação a respeito da interação entre as fibras de crisotila e as partículas de TiO_2 .

Espectros de refletância difusa mostraram que o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 não é alterado com o seu suporte sobre crisotila.

Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que encontram-se depositadas sobre as fibras de crisotila tanto partículas isoladas quanto pequenos agregados de TiO_2 .

O processo de deposição de TiO_2 sobre crisotila apresenta um comportamento deveras peculiar do ponto de vista científico, o que justifica o prosseguimento de investigações que visam um maior esclarecimento sobre a interação entre as partículas e as fibras.

- Fotodegradação de DBS catalisada por TiO_2 /crisotila

Foi verificado que o TiO_2 suportado em crisotila apresenta atividade em reações de fotodegradação de DBS. O suporte do TiO_2 sobre as fibras facilita enormemente a separação do óxido do meio reacional. A eficiência do catalisador suportado é mantida numa segunda utilização.

As reduções verificadas nas concentrações de soluções de DBS, as quais foram irradiadas em presença de crisotila livre, revelam que as fibras podem atuar como iniciadoras nas reações de fotooxidação do surfactante.

Portanto, existe a possibilidade concreta do catalisador TiO_2 /crisotila constituir uma alternativa promissora para descontaminação de efluentes, o que torna necessária a realização de estudos com a finalidade de avaliar sua atuação em processos de fotodecomposição de outras espécies, bem como de uma avaliação mais sistemática de sua atuação na fotodegradação de surfactantes.

VI- REFERÊNCIAS

- [1] ENZWEILER, J., Coagulação mútua de ouro coloidal com óxidos de ferro. Tese de doutorado, IQ/UNICAMP, 1991.
- [2] ZUCCHETTI, R. A. M., Crisotila brasileira como suporte para catalisadores. Aplicação na oxidação de álcoois com radiação de microondas. Tese de doutorado, IQ/UNICAMP, 1994.
- [3] COMERLATO, M. H., Imobilização de enzimas no suporte crisotila. Tese de doutorado a ser defendida, IQ/UNICAMP.
- [4] PARIZOTO JR., O., Crisotilas naturais brasileiras: ativação da superfície e aplicação na imobilização de biocatalisadores. Tese de mestrado, IQ/UNICAMP, 1989.
- [5] PARIZOTO JR., O., Crisotilas brasileiras: caracterização dos sítios superficiais por cromatografia reversa, microscopia de força atômica e infravermelho. Tese de doutorado a ser defendida, IQ/UNICAMP.
- [6] CANIZARES, E. M. P. N., Estudo da adsorção de espécies quirais em crisotila brasileira. Tese de mestrado, IQ/UNICAMP, 1993.
- [7] KUO, R. J.; MATIJEVIC, E., Particle adhesion and removal in model systems. III. Monodispersed ferric oxide on steel. J. Colloid Interface Sci., v. 78, p. 407, 1980.
- [8] ISRAELACHVILI, J. N., Intermolecular and surface forces with application to colloidal and biological systems. London, Academic Press, 1989.
- [9] MATIJEVIC, E., Interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion, microflotation). Pure Appl. Chem., v. 53, p. 2167, 1981.

- [10] DERYAGIN, B. V.; LANDAU, L., Theory of stability of strongly charged particles in solution of electrolytes. Acta Phys. Chem., v. 14, p. 633, 1941.
- [11] VERWEY, E. J. W.; OVERBEECK, J. Th. G., Theory of the stability of lyophobic colloids. New York, Elsevier, 1948.
- [12] SHAW, D. J., Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo, Edgard Blucher, 1975.
- [13] VINCENT, B.; YOUNG, C. A.; TADROS, T. F., Equilibrium aspects of heterofloculation in mixed sterically-stabilised dispersions. Faraday Disc. Chem. Soc., v. 65, p. 296, 1978.
- [14] HOGG, R.; HEALY, T. M.; FUERSTENEAU, D. W., Mutual coagulation of colloidal dispersions. Trans. Faraday Soc., v. 62, p. 1638, 1966.
- [15] HANSEN, F. K.; MATIJEVIC, E., Heterocoagulation. Part. 5.- Adsorption of a carboxylated polymer latex on monodispersed hydrated metal oxides. J. Chem. Soc. Faraday I, v. 76, p. 1240, 1980.
- [16] BAROUCH, E.; MATIJEVIC, E.; RING, T.A.; FINLAN, J. M., Heterocoagulation. II. Interaction energy of two unequal spheres. J. Colloid Interface Sci., v.67, p. 1, 1978.
- [17] WIESE, G. R.; HEALY, T. W., Effect of particle size on colloid stability. Trans. Faraday Soc., v. 66, p. 490, 1970.
- [18] GREGORY, J., Interaction of unequal double layers at constant charge. J. Colloid Interface Sci., v. 51, p. 44, 1975.
- [19] PRIEVE, D. C.; RUCKENSTEIN, E., Role of surface chemistry in primary and secondary coagulation and heterocoagulation. J. Colloid Interface Sci., v. 73, p. 539, 1980.

[20] VINCENT, B.; YOUNG, C. A.; TADROS, T. F., Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 1. - Adsorption isotherms. J. Chem. Soc. Faraday I, v. 76, p. 665, 1980.

[21] VINCENT, B.; JAFELICCI, M.; LUCKHAM, P. F., TADROS, T. F., Adsorption of small, positive particles onto large, negative particles in the presence of polymer. Part 2. - Adsorption equilibrium and kinetics as function of temperature. J. Chem. Soc. Faraday I, v. 76, p. 674, 1980.

[22] PÁRKÁNYI-BERKA, M.; JOÓ, P., On the adsorption of iron oxide-hydroxide sol on alumina and silica. Colloids Surf., v. 49, p. 165, 1990.

[23] BLEIER, A.; MATIJEVIC, E., Heterocoagulation. Part 3. - Interactions of polyvinyl chloride latex with ludox HS silica. J. Chem. Soc. Faraday I, v. 74, p. 1346, 1978.

[24] BOUGHEY, M. T.; DUCKWORTH, R. M.; LIPS, A.; SMITH, A., Observation of a weak primary minima in interaction of polystyrene particles with nylon fibres. J. Chem. Soc. Faraday I, v. 74, p. 2200, 1978.

[25] ALINCE, B.; ROBERTSON, A. A.; INOUE, M., Deposition of cationic styrene and styrene-butadiene latex particles on cellulose fibers. J. Colloid Interface Sci., v. 65, p. 98, 1978.

[26] KALLAY, N.; TOMIC, M.; BISKUP, B.; KUNJASIC, J.; MATIJEVIC, E., Particle adhesion and removal in model systems XI. Kinetics of attachment and detachment for hematite-glass systems. Colloids Surf., v. 28, p. 185, 1987.

[27] HARLEY, S.; THOMPSON, D. W.; VINCENT, B., The adsorption of small particles onto large particles of opposite charge. Direct electron microscope studies. Colloids Surf., v. 62, p. 163, 1992.

- [28] ALINCE, B.; PETLICKI, J.; VAN DE VEN, T. G. M., Kinetics of colloidal particle deposition on pulp fibers. I. Deposition of clay on fibers of opposite charge. Colloids Surf., v. 59, p. 265, 1991.
- [29] PASCAL, P. e COLABORADORES, Nouveau Traité de Chimie Minéral. Paris, Masson ET Cie, Éditeurs, 1959, Tome IX.
- [30] KOBAYAKAWA, K.; NAKAZAWA, Y.; IKEDA, M.; SATO, Y.; FUJISHIMA, A., Influence of density of surface hydroxyl groups on TiO₂ photocatalytic activities. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., v. 94, p. 1439, 1990.
- [31] PARKS, G. A., The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. Chem. Rev., v. 65, p. 177, 1965.
- [32] BEARINGER, E. A.; BOWEN, H. K., High-purity monodispersed TiO₂ powders by hidrolysis of titanium tetraethoxide 2. Aqueous interfacial electrochemistry and disperions stability. Langmuir, v.1, p. 420, 1985.
- [33] PICHAT, P.; HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; MOZZANEGA, M. N., Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity. J. Phys. Chem., v. 83, p. 3122, 1979.
- [34] FOX, M. A., Photocatalysis: decontamination with sunlight. Chemtech, nov, p. 680, 1992.
- [35] BARD, A. J., Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. J. Photochem., v. 10, p. 59, 1979.
- [36] KRAEUTLER, B.; BARD, A. J., Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO₂ powder. Decarboxylative route to alkanes. J. Am. Chem. Soc., v. 100, p. 5985, 1978.

[37] Veja-se, como exemplos:

(a) Polímeros: KRISHNAN, M.; WHITE, J. R.; FOX, M. A.; BARD, A. J., J. Am. Chem. Soc., v. 105, p. 7002, 1983.

(b) Vesículas: CHANG, A. C.; PFIEFFER, W. F.; GUILLAUME, B.; BARAL, S.; FENDLER, J. H., J. Phys. Chem., v. 94, p. 4284, 1990.

(c) Zeolitas: FOX, M. A.; PETTIT, T. L., Langmuir, v. 5, p. 1056, 1989.

(d) Argilas: LIU, X.; THOMAS, J. K., J. Colloid Interface Sci., v. 129, p. 476, 1989.

(e) Finos filmes sobre metais: SMOTKIN, E.; BARD, A. J.; CAMPION, A., e COLABORADORES, J. Phys. Chem., v. 90, p. 4604, 1986.

(f) Vidro: ANPO, M.; SHIMA, T.; FUJII, T.; SUZUKI, S., Chem. Lett., p. 1997, 1987.

[38] EITEL, W., Silicate science. New York, Academic Press, 1964, v. 1.

[39] GAZE, R., The physical and molecular structure of asbestos. Ann. N.Y. Acad. Sci., v. 132, p. 23, 1965.

[40] SPEIL, S.; LEINEWEBER, J. P., Asbestos minerals in modern technology. Environ. Res., v. 2, p. 166, 1969.

[41] COZAK, D.; DeBLOIS, C., Olefin hydrogenation catalysed by chrysotile asbestos fibres and supported titanocene. Can. J. Chem., v. 62, p. 392, 1984.

[42] SINCLAIR, W. E., Asbestos-It's origin, production and utilization. London, Mining Publication Ltd, 1959.

- [43] PUNDSACK, F. L., The properties of asbestos. I. The colloidal and surface chemistry of chrysotile. J. Phys. Chem., v. 59, p. 892, 1955.
- [44] PUNDSACK, F. L.; REIMSCHUSSEL, G., The properties of asbestos. III. Basicity of chrysotile suspensions. J. Phys. Chem., v. 60, p. 1218, 1956.
- [45] MARTINEZ, E.; ZUCKER, G. L., Asbestos ore body minerals studies by zeta potential measurements. J. Phys. Chem., v. 64, p. 924, 1960.
- [46] BONNEAU, L.; SUQUET, H.; MALARD, C.; PEZERAT, H., Studies on surface properties of asbestos. I. Active sites on surface of chrysotile and amphiboles. Environ. Res., v. 41, p. 251, 1986.
- [47] BONNEAU, L.; PEZERAT, H., Etude des sites donneurs et accepteurs d'un electron en surface des amiantes. J. Chim. Phys., v. 80, p. 275, 1983.
- [48] ZALMA, R.; BONNEAU, L.; FOURNIER, J.; GUIGNARD, J.; BORG, F.; PEZERAT, H., Hydrodésazotation de l'indole sur catalyseur fer supporté sur amiante. Can. J. Chem., v. 65, p. 523, 1987.
- [49] LE VAN MAO, R.; LÉVESQUE, P.; SJIARJEL, B. S.; BIRD, P. H., Composite ZSM-5 zeolite/asbestos catalysts. Can. J. Chem., v. 63, p.3464, 1985.
- [50] McDONALD, J. C.; LIDDELL, F. D. K.; DUFRESNE, A.; McDONALD, A. D., The 1891-1920 birth cohort of Quebec chrysotile miners and millers: mortality 1976-88. Brit. Ind. Med., v. 50, p. 1073, 1993.
- [51] JAURAND, M. C.; BGNON, J.; SEBASTIEN, P.; GONI, J., Leaching chrysotile asbestos in human lungs. Correlation with in vitro studies using rabbit alveolar macrophages. Environ. Res., v. 14, p. 245, 1977.

[52] POLISSAR, L.; SEVERSON, R. K.; BOATMAN, E. S.; THOMAS, D. B., Cancer incidence in relation to asbestos in drinking water in the puget sound region. Amer. J. Epid., v. 116, p. 314, 1982.

[53] EPA News Release, Jan 7, 1991 on "Drinking water contaminants rule".

[54] WHO "Guidelines for drinking water quality", segunda edição, 1993.

[55] "Managing asbestos in place", U.S. EPA 20T-2003, 1991.

[56] The Asbestos Institute Newsletter, Montreal-Canadá, march/july 1994.

[57] Correio Popular, Campinas-SP, 18 dez 1994, p. 14.

[58] SOUZA SANTOS, P., Tecnologia de argilas. São Paulo, Edgard Blucher, 1975, v. 2, p. 743.

[59] COMERLATO, M. H., Obtenção e caracterização de filtros de profundidade de crisotilas brasileiras. Tese de mestrado, IQ/UNICAMP, 1989.

[60] HIDAKA, H.; KUBOTA, H.; GRÄTZEL, M.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N., Photodegradation of surfactants II: degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate catalised by titanium dioxide particles. J. Photochem., v. 35, p. 219, 1986.

[61] NAGY, M., The close analogy between the preferential solvation of polymers in mixed solvents and adsorption from liquid mixtures at solid/liquid interfaces. Langmuir, v. 4, p. 93, 1988.

[62] NAUMANN, A. W.; DRESHER, W. H., Colloidal suspensions of chrysotile asbestos: specific anion effects. J. Phys. Chem., v. 70, p. 288, 1966.

- [63] WANG, Q.; KALIAGUINE, S.; AIT-KADI, A., Catalytic grafting: A new technique for polymer-fiber composites I. Polyethylene-asbestos composites. J. Appl. Polym. Sci., v. 44, p. 1107, 1992.
- [64] LANGER, A. M.; WOLF, M. S.; ROHL, A. N., Variation of properties of chrysotile asbestos subject to milling. J. Toxic. Environ. Health, v. 4, p. 173, 1978.
- [65] FURUSAWA, K.; ANZAI, C., Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica. Colloids Surf., v. 63, p. 103, 1992.
- [66] VAN DE VEN, T. G. M., Effects of electrolytes, polymers and polyelectrolytes on particle deposition and detachment. Colloids Surf., v. 39, p. 107, 1989.
- [67] ALINCE, B., Colloidal particle deposition on pulp fibers. Colloids Surf., v. 39, p. 39, 1989.
- [68] BÖHMER, M. R.; KOOPAL, L. K., Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer. Langmuir, v. 8, p. 2649, 1992.
- [69] EVERETT, D. H., Basic principles of colloid science. Londres, Royal Society of Chemistry, 1988, p. 25.
- [70] AL-SAYYED, G.; D'OLIVEIRA, J-C; PICHAT, P., Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., v. 58, p. 95, 1991.
- [71] ZALMA, R.; BONNEAU, L.; GUIGNARD, J.; PEZERAT, H.; JAURAND, M. C., Formation of oxy radicals by oxygen reduction arising from the surface activity of asbestos. J. Can. Chem., v. 65, p. 2338, 1987.

APÊNDICE

Classificação do amianto brasileiro SAMA, tipo crisotila

TIPO DE CRISOTILA	ENSAIO QUEBEC ^a
CB-3F	10,5 / 3,9 / 1,3 / 0,3
CB-3K	7 / 7 / 1,5 / 0,5
CB-4K	0 / 4 / 9 / 3
CB-4T	0 / 2 / 10 / 4
CB-4Z	0 / 1,5 / 9,5 / 5
CB-5K	0 / 0 / 12 / 4
CB-5R	0 / 0 / 10 / 6
CB-6D	0 / 0 / 7 / 9
CB-7F	0 / 0 / 12
CB-7M	0 / 0 / 1 / 15
CB-7R	0 / 0 / 0 / 16
CB- 7T	0 / 0 / 0 / 16

^a massa de 16 onças crisotila ensaiada na Quebec Standart Testing Machine

Na tabela, a coluna da esquerda apresenta os tipos de crisotila SAMA e a coluna da direita, os resultados do ensaio Quebec, onde, separados por barra estão os números que representam a massa de crisotila retida em cada uma das seguintes peneiras: 1/2 polegada, 4 mesh, 10 mesh e fundo, para coleta de material mais fino, nesta ordem. Como exemplo, no caso da crisotila CB-3F 10,5 onças ficam retidas na peneira de 1/2 polegada, 3,9 onças na de 4 mesh, 1,3 onças na de 10 mesh e 0,3 onças no fundo, o que é representado pela sequência 10,5 / 3,9 / 1,3 / 0,3.

SOUZA SANTOS, P., Tecnologia de argilas. São Paulo, Edgard Blucher, 1975, v. 2, p. 743.

"Duas possibilidades: realizar-se, ou ser infinitamente limitado. A segunda é realização, portanto inação; a primeira um começo, portanto ação".

(Franz Kafka)