

**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**

**Tese de Doutorado**

**CRISOTILA NA DEGRADAÇÃO DE  
DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO**

**Adriano Fachini**

**Orientadora : Profa. Dra. Inés Joekes**

**Dezembro / 1999**



UNIDADE	I.Q.
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F118c
V.	Ex.
TOMBO BC/	42667
PROC.	06/278100
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 99,00
DATA	09/10/00
N.º CPD	

CM-00145875-0

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP**

**F118c**

Fachini, Adriano

Crisotila na degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio / Adriano Fachini. – Campinas, SP: [ s.n.], 2000.

Orientadora: Inés Joeques

Tese ( doutorado ) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Amianto. 2. Surfactante aniônico.
3. DBS. I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
- III. Título.

**À minha mãe, Vera,  
por acreditar em quem e como sou.**

**"A língua é uma fera que, uma vez solta,  
dificilmente se volta a acorrentar."  
(Salústio, In: *Guerra Catilinária*)**

" Nunca permitir que vejam as coisas pela metade: que sejam fruídas em sua perfeição.

Todo princípio é informe, e fica depois a imaginação daquela deformidade;

a memória de tê-lo visto imperfeito não permite desfrutá-lo acabado.

Gozar de golpe o objeto grande, ainda que tolha o juízo das partes, de per si ajusta o gosto.

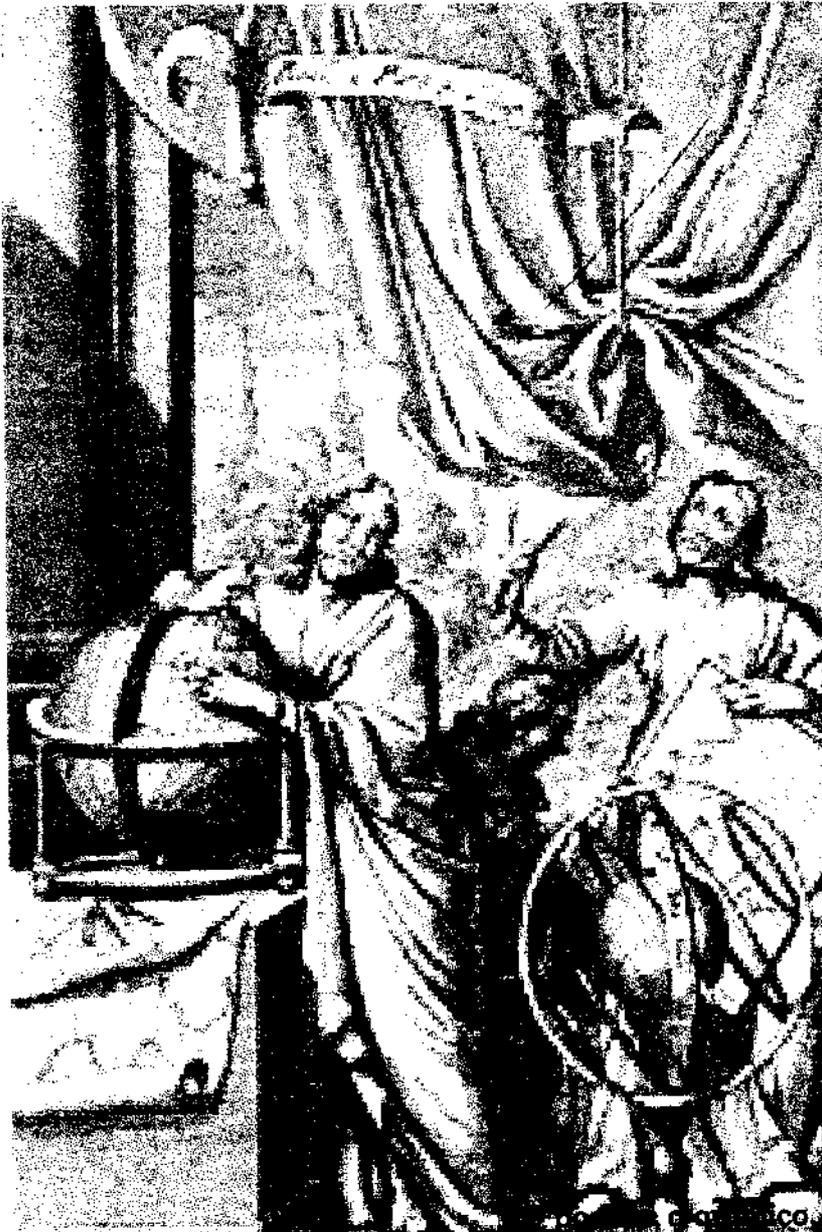
Antes de ser, tudo é nada, e no começar a ser ainda se está muito dentro de seu nada.

Ver ser guisado o manjar mais delicioso mais serve de asco que de apetite;

que todo grande mestre se resguarde de mostrar suas obras em embrião;

aprenda com a natureza a não se expor antes que possam aparecer."

Baltasar Gracian. In: *Arte da Prudencia*.



O poeta andava longe,  
o químico o trouxe.  
Longilíneo, distante,  
ao longe avistado foi.  
Avistado trouxe, foste.  
Pé ante pé, longe perto:  
paralelo, longo, reto.  
Longo outro, novo elo,  
halo amálgama laranja.  
Amarelo, próximo acima,  
longo vermelho abaixo,  
amarelo escuro, claro.  
Clareia, escurece tom,  
amalgama ânimo, veias.  
Cadeias, uma, duas,  
suas almas lisas, limas, Persas.  
O químico, a laranja lima.  
O poeta, a alma persa.  
O químico perto, líquido.  
O poeta, sólido dispersa.  
O químico o trouxe, a alma.  
O poeta andava sem métrica.  
Longínquo, de longe a longe.  
Precipitou-se, misturou-se.  
O químico, engenho cozinha.  
O poeta, arte se alimenta.  
O segundo carrega o cru,  
o cozido, o sólido, o líquido.  
Dissolve o tempo agudo  
da agulha e da fase aguda.  
O primeiro coze, costa, ilumina.  
Um come, encosta, alimenta-se.  
O outro é alimento do outro:  
ouro, prata, lua, sol, ventania.  
O poeta carrega o químico.  
O outro carrega o poeta.  
Experimentam-se, provam-se,  
confirmam-se, afirmam-se  
outros, ambos, os mesmos  
alquímicos, poéticos, alquimistas.  
Comem, do alimento, luz, o outro,  
mesmo, a luz do sol, o elemento.

duda sinkevisque

o poeta e o químico em: *Poemas Antroposóficos*

## AGRADECIMENTOS

À Inés, por me fazer ver, sentir, entender e ser, mais que orientar, você me educou. Não tens idéia de quão grato sou. Mais, muito mais que obrigado. Beijos, querida.

Ao Duda, pela amizade, compreensão e companheirismo. E mais ainda por fazer valer a pena todo o *desperdício*.

À Nádia, pelas risadas, pelos bons e maus bocados (mais pelos bons) e por aqueles *empurrões* tão necessários;

À Pequerrucha, Frego, Fregonesi. Adriana que conversa com as plantas, para quem a vida, apesar de tudo, ainda é bela:

À Flávia pela amizade e atenção especial quanto às micrografias eletrônicas. Agradeço também aos professores do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física (USP).

À Ana Luísa, Antônio, Atilio, Baby, Carla, Carol, César, Euler, João, Maria Alice, Paulinha. Valeu, gente!

À Ercília, pelo sorriso sempre pronto que me faz tão bem;

Aos meninos, Hermes e Oyrton (Osh) pelas saladas de rúcula e tortas de caranguejo;

À Rita, amiga de tantos anos que sempre torceu por mim;

Ao Zuca por ter me ensinado a lavar crisotila (há um bom tempo atrás);

Aos Professores Carol e Ken Collins, pela extrema gentileza no empréstimo do espectrofotômetro ultravioleta;

À Anita, pela dedicação quase que exclusiva nos experimentos finais e ao Professor Marcos Eberlin pela utilização do Espectrômetro de Massas;

À Neusa (B.E.T.), Soninha (R.M.N.), Bel, André, Paula, Dona Iara (in memorian), Joecy, Divino, Toninho, Nelson, Rose, Ledenice: obrigado por tudo;

Ao CNPq pelo auxílio concedido;

À SAMA por acreditar na pesquisa e pelo auxílio concedido para a finalização do trabalho;

A todos os funcionários, professores e alunos do Instituto pela ajuda mais que institucional;

Aos meus amigos, que não arrisco tentar relacioná-los um a um, com o medo de involuntariamente omitir algum. Sintam-se todos presentes neste trabalho.

---

## CRISOTILA NA DEGRADAÇÃO DE DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO

Tese de Doutorado de Adriano Fachini  
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes  
Instituto de Química – UNICAMP – Caixa Postal 6154 – 13081-970  
Campinas – São Paulo – Brasil

### RESUMO

Estudaram-se as propriedades catalíticas de crisotila, um silicato de magnésio natural fibroso, na degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS), um poluente comum em efluentes.

Todos os experimentos foram realizados em, pelo menos, triplicata de amostra e triplicata de medida. Em ensaios exploratórios observou-se que crisotila (4,0 g) em contato com 250 mL de solução de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) sem radiação ultravioleta promove uma redução de até 85% da concentração inicial de surfactante (em 4h), quando aeração externa é utilizada. O sistema foi otimizado utilizando-se planejamento fatorial. A análise dos efeitos e das componentes principais mostrou que os fatores: massa de crisotila, concentração inicial de surfactante e vazão de ar, são os mais relevantes para a reação. Confirmou-se que o processo envolvido é catalítico. A crisotila após ter reagido com o DBS desprende  $\text{CO}_2$  (quando colocada em contato com ácido) que foi identificado e quantificado através de Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS). A quantidade de  $\text{CO}_2$  desprendido para 250 mL de solução de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L), após 2 horas de reação com crisotila (4,0 g) com aeração externa é de  $2,0 \times 10^{-3}$  mol. Para apenas crisotila e água (nas mesmas condições experimentais) este valor é de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.

A eficiência catalítica da crisotila foi comprovada reutilizando-se 4 vezes as mesmas 4,0 g de crisotila em 4 soluções de 250 mL ([DBS]=  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) com aeração externa por 2 horas, com remoção de  $0,15 \times 10^{-3}$  mol do surfactante. O número de *turnover* para as reações de degradação de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) conduzidas com crisotila (4,0 g) por 4 h foi superior a 600. O número de pratos teóricos necessários para a utilização das fibras em um reator foi estimado como sendo de 1 (um) e 4 (quatro) para [DBS]= 0,16 e  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L, respectivamente. Crisotila também mostrou atividade no uso frente a outras classes de surfactantes contendo anel aromático em sua estrutura.

---

## DEGRADATION OF SODIUM DODECYLBENZENESULFONATE USING CHRYSOTILE

Doctorate Thesis of Adriano Fachini

Adviser: Prof. Dr. Inés Joekes

Chemistry Institute – State University of Campinas, UNICAMP

P.O. Box 6154 – 13081-970 - Campinas – São Paulo – Brasil

### ABSTRACT

Catalytic properties of chrysotile, a mineral fibrous magnesium-silicate, were studied for sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) degradation, a typical pollutant in wastewater.

All experiments were performed at least in sample and measurement triplicates. Preliminary results showed a depletion of 85% in the surfactant concentration ( $[DBS]_0$ :  $0.16 \times 10^{-3}$  mol/L; 250 mL) after 4 h in contact with 4.0 g of chrysotile with aeration and without ultraviolet radiation. The reaction was optimized by factorial planning. Major effects and principal components analysis showed that the amount of chrysotile, the surfactant initial concentration and the air flow rate are the main variables for the reaction. The catalytic role of chrysotile, as opposed to an adsorption effect, was established. Samples of chrysotile which were used in DBS degradation reactions showed  $CO_2$  evolution when in acid media. The gas was identified and quantified by membrane injection mass spectrometry. The amount of  $CO_2$  measured after 2 h reaction of 250 mL of DBS solution ( $3.1 \times 10^{-3}$  mol/L) with 4.0 g of chrysotile using air bubbling is  $2.0 \times 10^{-3}$  mol. When only chrysotile and water were used (in the same experimental conditions) the value obtained is  $1.0 \times 10^{-3}$  mol.

The catalytic efficiency of chrysotile was tested using 4 times the same 4.0 g-sample in 250 mL solutions of  $[DBS]_0$ :  $3.1 \times 10^{-3}$  mol/L with aeration for 2 hours, getting an integral surfactant depletion of  $0.9 \times 10^{-3}$  mol and a final depletion of  $0.15 \times 10^{-3}$  mol. Turnover numbers for the reactions performed with DBS ( $3.1 \times 10^{-3}$  mol/L) and chrysotile (4.0 g) during 4 h were up to 600. Theoretical plates necessary for a fluidized bed reactor using chrysotile were estimated as 1 (one) and 4 (four) for  $[DBS]_0$ :  $0.16 \times 10^{-3}$  and  $1.3 \times 10^{-3}$  mol/L, respectively. Chrysotile also showed activity for the degradation of other surfactants containing aromatic rings in their molecular structure.

## ADRIANO FACHINI

### Súmula Curricular

#### FORMAÇÃO ACADÊMICA

##### **Mestre em Engenharia Química**

Dissertação: "Desenvolvimento de catalisadores mássicos de alumínio, níquel e cobre para síntese de álcoois superiores", sob orientação da Profa. Dra. Elizabete Jordão - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP (julho de 1993 a março de 1995).

Bacharel em Química, com atribuições Tecnológicas - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (1988-1993).

#### EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- Enfoque para a utilização de técnicas de caracterização e identificação de amostras, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e no ultravioleta (UV-vis) e Absorção atômica.
- Coordenação de treinamentos de caracterização de amostras industriais por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e de operação de espectrofotômetros FT-IR, realizados para Aracruz Celulose S.A. e Perkin-Elmer do Brasil.
- Estágio na LORD S/A (janeiro a julho de 1993), com trabalho realizado na área de desenvolvimento de adesivos e junto ao laboratório de controle de qualidade.
- Estágio no CPqD-Telebrás (julho de 1992 a fevereiro de 1993), pesquisa sobre o modo de atuação das soluções de *etching* na superfície de InP e GaAs.
- Execução de trabalho de iniciação científica intitulado: "Avaliação de Brilho em Cabelo Humano por Espectroscopia de Refletância Difusa", sob orientação da Profa. Dra. Inés Joekes (julho de 1991 a junho de 1992).
- Execução de Projeto de Química Aplicada e Industrial (IQ/UNICAMP) intitulado: "Estudo da viabilidade do uso de barita em substituição a cimento usado na fabricação de concreto", sob orientação da Prof. Dr. Ronaldo Aloise Pilli, em parceria com a CONCRELIX S.A. (janeiro a julho de 1993).

#### PUBLICAÇÕES

- Fachini, A. e Joekes, I.; "Chrysotile as catalyst for Sodium Dodecylbenzenesulfonate Degradation. Effect of surfactant concentration above the C.M.C.". Trabalho aceito para apresentação oral no Congresso Internacional R'2000, a ser realizado em junho de 2000, em Toronto, Canadá.
- Fachini, A. e Joekes, I.; "Catalytic Effect of Chrysotile in the Aromatic Ring Degradation of Sodium Dodecylbenzenesulfonate Aqueous Solutions". Conferência no 4<sup>th</sup> World Congress R'99-Recovery, Recycling and Re-integration, Geneve, Suíça, Fevereiro de 1999.
- Fachini, A. e Jordão, E.; "Desenvolvimento de Precursores Catalíticos à Base de Óxidos de Alumínio, Níquel e Cobre"; 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, 1995.
- Fachini, A. e Joekes, I.; "Interação de Crisotila com Solventes Orgânicos"; II Encontro Interno Estudantil de Pesquisa, UNICAMP, 1990.

---

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	viii
<b>I. ESTADO DA ARTE</b>	<b>1</b>
<b>I.1 CRISOTILA</b>	<b>2</b>
I.1.1 AMIANTO	2
I.1.2 TIPOS DE AMIANTO	3
I.1.3 AMIANTO NO BRASIL: CRISOTILA	3
I.1.4 PROPRIEDADES E USOS DE CRISOTILA	5
I.1.5 ESTRUTURA CRISTALINA DA CRISOTILA	5
I.1.6 ATIVIDADE SUPERFICIAL DA CRISOTILA	7
I.1.7 CRISOTILA: ESTATUS LEGAL	8
I.1.8 OUTROS USOS: APLICAÇÕES NOBRES DA CRISOTILA	12
<b>I.2 SURFACTANTES</b>	<b>12</b>
I.2.1 HIDROFÍLICO E HIDROFÓBICO: PROPRIEDADES FÍSICAS	13
I.2.2 ALQUILBENZENOSULFONATOS	14
I.2.3 ADSORÇÃO DE SURFACTANTES	15
I.2.4 DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO	19
<b>I.3 NOVAS TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS</b>	<b>20</b>
<b>II. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>III. EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
<b>III.1 MATERIAIS</b>	<b>26</b>
<b>III.2 MÉTODOS</b>	<b>27</b>
III.2.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA CRISOTILA	27
III.2.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	29
III.2.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO	31
III.2.3.1 <i>Planejamento Fatorial</i>	31
III.2.3.2 <i>Análise dos efeitos principais e de interações</i>	33

III.2.3.3	<i>Análise de Componentes Principais (ACP)</i>	35
III.2.4	<b>CONSTATAÇÃO DA CATÁLISE</b>	36
III.2.4.1	<i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de próton (<sup>1</sup>H RMN)</i>	36
III.2.4.2	<i>Experimentos de adsorção e dessorção de DBS sobre crisotila</i>	36
III.2.4.3	<i>Reações conduzidas com agitação mecânica</i>	37
III.2.4.4	<i>Reações conduzidas na ausência de oxigênio</i>	38
III.2.4.5	<i>Medida do volume de gás desprendido</i>	38
III.2.5	<b>AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA</b>	39
III.2.5.1	<i>Reutilização de crisotila</i>	39
III.2.5.2	<i>Ensaio de simulação de pratos teóricos</i>	40
III.2.5.3	<i>Cálculo do Número de Turnover</i>	41
III.2.5.4	<i>Uso de crisotila com outras classes de surfactantes</i>	41
III.2.6	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO</b>	43
III.2.6.1	<i>Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS)</i>	43
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>47</b>
IV.1	<b>ENSAIOS EXPLORATÓRIOS</b>	<b>48</b>
IV.1.1	<b>EFICIÊNCIA DE CRISOTILA NA REMOÇÃO DE DBS</b>	<b>48</b>
IV.1.2	<b>VARIAÇÃO DE MASSA DE CRISOTILA</b>	<b>50</b>
IV.1.3	<b>VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DBS</b>	<b>51</b>
IV.2	<b>PLANEJAMENTO FATORIAL</b>	<b>52</b>
IV.2.1	<b>QUANTO À REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS</b>	<b>53</b>
IV.2.1.1	<i>Representação Gráfica dos Resultados</i>	53
IV.2.1.2	<i>Estimativa dos efeitos de cada variável</i>	55
IV.2.1.3	<i>Análise de Componentes Principais (ACP)</i>	58
IV.2.2	<b>QUANTO AO NÚMERO DE MOLES DE DBS CONSUMIDOS</b>	<b>60</b>
IV.2.2.1	<i>Representação Gráfica dos Resultados</i>	60
IV.2.2.2	<i>Estimativa dos efeitos de cada variável</i>	62
IV.2.2.3	<i>Análise de Componentes Principais (ACP)</i>	64
IV.3	<b>ADSORÇÃO X CATÁLISE</b>	<b>66</b>
IV.3.1	<b>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) E DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON (<sup>1</sup>H RMN)</b>	<b>67</b>
IV.3.2	<b>EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE DBS SOBRE CRISOTILA</b>	<b>70</b>
IV.3.3	<b>REAÇÕES CONDUZIDAS COM AGITAÇÃO MECÂNICA</b>	<b>73</b>

---

IV.3.4	REAÇÕES CONDUZIDAS NA AUSÊNCIA DE OXIGÊNIO	76
IV.3.5	MEDIDA DO VOLUME DE GÁS DESPRENDIDO	78
<b>IV.4</b>	<b>AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA</b>	<b>79</b>
IV.4.1	REUTILIZAÇÃO DA CRISOTILA	79
IV.4.2	ENSAIO DE SIMULAÇÃO DE PRATOS TEÓRICOS	80
IV.4.3	CÁLCULO DO NÚMERO DE <i>TURNOVER</i>	81
IV.4.4	USO DE CRISOTILA COM OUTRAS CLASSES DE SURFACTANTES	84
<b>IV.5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR INTRODUÇÃO VIA MEMBRANA (MIMS)</b>	<b>86</b>
<b>V.</b>	<b>DISCUSSÃO</b>	<b>91</b>
<b>V.1</b>	<b>INTERPRETAÇÃO DO PROCESSO COMO ADSORTIVO</b>	<b>92</b>
<b>V.2</b>	<b>O PROCESSO CATALÍTICO</b>	<b>97</b>
<b>V.3</b>	<b>APLICABILIDADE DO PROCESSO</b>	<b>105</b>
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>108</b>
<b>VI.1</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>110</b>
<b>VII.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>111</b>
<b>VIII.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>118</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema representativo dos tipos de amianto encontrados na natureza.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2. Vista de uma das cavas da Mina de Cana Brava (Minaçu-GO), de onde é extraído o amianto crisotila. (AF, 07/1999).....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3. Vista das instalações da mina de Cana Brava. A crisotila, após extraída e ter passado por um processo prévio de fragmentação, é transportada através de esteiras rolantes até o prédio principal (esquerda), onde é beneficiada. (AF, 07/1999).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Microscopia eletrônica de transmissão de corte transversal de fibrilas de crisotila, mostrando o aspecto espiral delas (extraída da ref. 14). À direita, esquema representativo da estrutura lamelar de crisotila, com destaque para a estrutura de parte da dupla lamela constituinte da crisotila, a mais externa referente à brucita e a mais interna à tridimita. ....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5. Representação de dois isômeros do dodecilbenzenosulfonato de sódio. À esquerda o 3-para-DBS e à direita o 6-para-DBS.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6. Representação esquemática da isoterma de adsorção para surfactantes na superfície de óxidos minerais. A concentração expressa corresponde à nominal (à esquerda). À direita, configuração das moléculas de surfactante adsorvidas na superfície. (Extraído da ref. 43).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7. Equilíbrio estabelecido acima da C.M.C. entre as moléculas do monômero de surfactante, as micelas e a superfície.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8. Esquema representativo da partícula de um semicondutor e geração de <math>\cdot\text{OH}</math> e <math>\text{O}_2\cdot^-</math>. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 9. Micrografia eletrônica de transmissão de crisotila jateada. (FMC – LME/IF/USP).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 10. Espectro de energia dispersiva (EDS) da crisotila apenas jateada. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11. Espectros de absorção de dodecilbenzenosulfonato de sódio (<math>3,1 \times 10^{-3}</math> mol/L) no ultravioleta, para a solução estoque e para soluções que foram deixadas em contato com crisotila por 1, 2 e 4 horas. No detalhe é apresentado espectro na região de 200 a 250 nm. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 12. Gráfico de absorbância em função da concentração, referente à curva analítica obtida para o dodecilbenzenosulfonato de sódio. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 13. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de adsorção e dessorção de surfactante.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 14. Representação da montagem experimental para determinação da liberação de gás.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 15. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de reaproveito sucessivo de crisotila na degradação de DBS. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 16. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de simulação de pratos teóricos. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 17. Gráfico de absorbância (a 224 nm) em função da concentração para a curva analítica obtida para o surfactante não iônico TRITON X-45. ....</i>	<i>42</i>

Figura 18. Gráfico de absorvância (a 208 nm) em função da concentração para a curva analítica obtida para o surfactante catiônico HERQUAT 3500.....	42
Figura 19. Representação esquemática do equipamento utilizado, em que é mostrada a sonda de membrana, a circulação da amostra e o acoplamento à fonte de ionização de um espectrômetro de massas.....	43
Figura 20. Representação esquemática da sonda de membrana, onde (a) corpo da sonda; (b) membrana; (c) filamento de tungstênio; (d) fonte; (e) entrada de gás para ionização química (CI); (f) cerâmica de vedação; (g) lentes e (h) bloco.....	44
Figura 21. Gráficos de intensidade medida em espectrômetro de massas em função da concentração de CO <sub>2</sub> liberado pela adição de (MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Mg(OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O (acima) e MgCO <sub>3</sub> (abaixo) em solução de ácido clorídrico (pH 2,5).....	45
Figura 22. Gráfico comparativo da concentração de DBS em função do tempo de reação entre os diversos sistemas empregados na degradação de DBS (0,13x10 <sup>-3</sup> mol/L) com crisotila (1,0 g). Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida. Temperatura = 25°C.....	49
Figura 23. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo, para a reação de degradação de DBS (0,13x10 <sup>-3</sup> mol/L) com crisotila, para diferentes massas, à temperatura ambiente, com aeração externa (40 mL/s), sem radiação UV (luz solar). Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.....	50
Figura 24. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo, para reações realizadas com diferentes concentrações iniciais de surfactante em contato com crisotila (4,0 g). Experimentos realizados à temperatura ambiente, com aeração externa e sem radiação ultravioleta. Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.....	51
Figura 25. Gráfico de concentração de surfactante em função do tempo de reação, construído a partir dos resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial 2 <sup>5</sup> , em que os fatores estudados foram: massa de crisotila, quantidade de ar fornecido, concentração inicial do surfactante, tempo e temperatura de reação. Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.....	54
Figura 26. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito CONCENTRAÇÃO DE DBS. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às concentrações iniciais de 3,1x10 <sup>-3</sup> e 0,15x10 <sup>-3</sup> mol/L, respectivamente.....	59
Figura 27. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito MASSA. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às massas de 4,0 g e 1,0 g de crisotila, respectivamente.....	59
Figura 28. Gráfico de número de moles de surfactante consumidos em função do tempo de reação, construído a partir dos resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial 2 <sup>5</sup> , em que os fatores estudados foram: massa de crisotila, quantidade de ar fornecido, concentração inicial do surfactante, tempo e temperatura de reação. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.....	61
Figura 29. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DBS. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às concentrações de 3,1x10 <sup>-3</sup> e 0,15x10 <sup>-3</sup> mol/L, respectivamente.....	65

- Figura 30. Espectros de transmissão obtidos no infravermelho para o sobrenadante seco de DBS puro ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) (—), para o sobrenadante seco de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) após reação com crisotila (4,0 g) por 4 horas (—) e para o sobrenadante de crisotila (4,0 g) em água (—). ..... 67
- Figura 31. Espectros de ressonância magnética de próton obtidos para a solução de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) (acima), para a solução de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) após reação de 4 horas com crisotila (4,0 g) (centro) e para a crisotila (4,0 g) em água (abaixo). Todas as soluções preparadas com água deuterada. .... 69
- Figura 32. Gráfico da concentração de DBS em função dos sistemas utilizados para experimentos de adsorção de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) em crisotila (4,0 g). Os sistemas A, B e C correspondem a replicatas de experimentos realizadas sem aeração externa, e os sistemas D, E, e F correspondem às replicatas realizadas com aeração externa. Para o algodão foram..... 70
- Figura 33. Gráfico da concentração de DBS em função dos sistemas utilizados para experimentos de adsorção de DBS ( $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) em crisotila (4,0 g). Os sistemas D1 e D2 correspondem a replicatas de experimentos realizadas sem aeração externa. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra. .... 72
- Figura 34. Gráfico de concentração de DBS (em %) em função do tempo (em horas) para reações conduzidas com agitação mecânica. Para efeito de comparação, são apresentadas as curvas controle tanto para a solução pura do surfactante (sem crisotila), quanto para o sistema conduzido com aeração externa. Foram utilizados 250 mL de solução de surfactante com concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Os resultados correspondem a média de triplicata de experimento e triplicata de medida. .... 74
- Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão obtida para fibras de crisotila após reação com DBS, sistema com agitação mecânica. (FMC – LME/IF/USP) ..... 75
- Figura 36. Gráfico de concentração de DBS (em %) em função do tempo (em horas) para reações conduzidas na ausência de oxigênio. Os sistemas foram mantidos tampados por 4 horas (curvas em vermelho), 16 horas (curva em verde), os quais após os respectivos tempos de reação foram deixados abertos até 24 horas e experimentos mantidos por 24 horas tampados (curvas em azul). Para efeito de comparação, são apresentadas as curvas controle tanto para a solução pura do surfactante (sem crisotila), quanto para o sistema aberto conduzido com agitação mecânica. Foram utilizados 250 mL de solução de surfactante com concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Temperatura = 25 °C. Os resultados correspondem a médias de triplicata de amostra e triplicata de medida. .... 77
- Figura 37. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo para reações de reaproveitamento de crisotila pura (4,0 g) em degradações sucessivas de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L), com aeração externa, sem radiação UV (luz solar). Temperatura = 25 °C. Média de triplicata de medida e triplicata de amostra. .... 79
- Figura 38. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo para reações de reaproveitamento de crisotila pura (4,0 g) em degradações sucessivas de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L), com aeração externa, sem radiação UV (luz solar), à temperatura ambiente. Média de triplicata de medida e triplicata de amostra. .... 80

- Figura 39. Gráfico da degradação de DBS com crisotila (4,0 g) em função do tempo, à temperatura ambiente, com aeração externa. As linhas tracejadas indicam os estágios, em que a solução foi filtrada e transferida para novo béquer contendo crisotila (4,0 g) sem uso prévio. .... 81
- Figura 40. Gráfico da concentração de TRITON X-45 em função do tempo, para a reação de degradação do surfactante com crisotila (4,0 g), à temperatura ambiente, com e sem aeração externa, sem luz solar incidente. Concentração inicial de surfactante igual a 50 ppm. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra. .... 85
- Figura 41. Gráfico da concentração de HERQUAT 3500 em função do tempo, para a reação de degradação do surfactante com crisotila (4,0 g), à temperatura ambiente, com e sem aeração externa, sem luz solar incidente. Concentração inicial de surfactante igual a 50 ppm. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra. .... 85
- Figura 42. Espectro de massas entre  $m/z$  35 e 400 obtido para DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) após duas horas de reação com crisotila, com aeração externa, sem luz solar. No detalhe observa-se a expansão da faixa entre 35 e 50. ... 87
- Figura 43. Gráfico de concentração de  $CO_2$  em função do tempo, obtido através de medida em espectrômetro de massas, para sistemas contendo apenas água e crisotila (controle) e DBS (concentração inicial de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila. Experimentos realizados com aeração externa, à temperatura ambiente. Após 4 horas as soluções foram acidificadas a pH 2,5 com HCl concentrado. .... 88
- Figura 44. Gráfico de concentração de  $CO_2$  em função do tempo, obtido através de medida em espectrômetro de massas, para sistemas contendo apenas água e crisotila (controle) e DBS (concentração inicial de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila, ambos com aeração externa, e sistema contendo DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila que foi agitado mecanicamente. Todos os sistemas tiveram o pH ajustado em 13,5 no início do experimento e após 2 horas as soluções foram acidificadas a pH 2,5. .... 89
- Figura 45. Isoterma de pseudo-adsorção de DBS (mol/g) a 25 °C, para concentração inicial de DBS  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Experimentos realizados com agitação mecânica e em repouso (aberto ao ar). Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida. .... 93
- Figura 46. Mecanismo proposto para a fotodegradação do DBS utilizando-se  $TiO_2$  como semicondutor. À esquerda é apresentada a rota semelhante ao mecanismo proposto para a. .... 98
- Figura 47. Esquema proposto para o mecanismo de degradação do DBS na superfície da crisotila. .... 101
- Figura 48. Diagrama de distribuição para as espécies de carbonato em função do pH.  $H_2CO_3^0$  corresponde ao  $CO_2$  aquoso ( $CO_{2(g)} + H_2O = CO_{2(aq)}$ ). Concentração total de  $CO_2$  ( $C_T$ ) =  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L (extraído da referência 98) ..... 102
- Figura 49. Esquema representativo das espécies de dissolução presentes em solução juntamente com a ocorrência da reação de degradação de DBS. .... 103

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Descrição dos níveis alto (+) e baixo (-) empregados para cada um dos fatores do planejamento fatorial da reação de degradação de DBS com crisotila.</i>	32
<i>Tabela 2. Divisão dos ensaios fatoriais em grupos em função dos valores de nível mínimo atribuídos às variáveis ar e tempo.</i>	55
<i>Tabela 3. Tabela dos efeitos calculados estatisticamente a partir dos resultados do planejamento fatorial com relação à redução da concentração de DBS (em %). Os valores marcados em negrito correspondem aos efeitos principais, enquanto que os marcados em itálico são efeitos secundários.</i>	56
<i>Tabela 4. Cálculo de variância e percentual de contribuição de cada uma das componentes (CP) para análise feita com dez componentes principais, a partir dos resultados de redução da concentração de surfactante.</i>	58
<i>Tabela 5. Tabela dos efeitos calculados estatisticamente a partir dos resultados dos ensaios fatoriais, com relação ao número de moles de DBS consumidos (em mmol). Os valores marcados em negrito correspondem aos efeitos principais, enquanto que os marcados em itálico são efeitos secundários.</i>	63
<i>Tabela 6. Cálculo de variância e percentual de contribuição de cada uma das componentes (CP) para análise feita com dez componentes principais, a partir dos resultados de número de moles de DBS consumidos.</i>	65
<i>Tabela 7. Balanço de massa para sistemas com concentração da solução inicial de DBS igual a <math>3,1 \times 10^3</math> mol/L. Os sistemas A, B e C; e D, E e F correspondem a replicatas de experimento. Os valores são médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.</i>	71
<i>Tabela 8. Balanço de massa para sistemas com concentração da solução inicial de DBS igual a <math>0,15 \times 10^3</math> mol/L. Os sistemas D1 e D2 correspondem a replicatas de experimento. Os valores são médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.</i>	72
<i>Tabela 9. Volume de gás desprendido da superfície de crisotila em meio ácido. Massa de crisotila utilizada = 0,500 g. Volume de ácido = 15 mL. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.</i>	78
<i>Tabela 10. Número de turnover (NT) calculado para os ensaios de reaproveitamento de crisotila e para o de simulação de pratos teóricos. Os números entre parênteses no ensaio de simulação de pratos teóricos correspondem às concentrações iniciais de surfactante utilizadas em cada ensaio. Massa de crisotila = 4,0 g, volume de solução de surfactante = 250 mL.</i>	82
<i>Tabela 11. Valores de número de turnover (NT) calculados a partir do número de moles de DBS consumidos, para todos os sistemas investigados através do planejamento fatorial.</i>	83
<i>Tabela 12. Valores de adsorção de Gibbs calculados para os sistemas estudados.</i>	95
<i>Tabela 13. Valores de adsorção de Gibbs relatados na literatura para a adsorção de DBS sobre diferentes adsorventes.</i>	96

# I. ESTADO DA ARTE

---

"(...) Cada tese tem do seu lado, como já se disse, uma certa aparência de justiça, mas não um direito puro e simples. (...)"

Aristóteles. In: *Tratado da Política*.

## I.1 CRISOTILA

### I.1.1 AMIANTO

Amianto e asbesto<sup>1</sup> são nomes genéricos de um mineral natural encontrado no solo em mais de 30 variedades, das quais apenas seis têm interesse comercial. Apesar de sinônimos, o termo amianto é mais empregado nos países de línguas neolatinas, entre os quais o Brasil.<sup>1</sup>

Alguns cientistas acreditam que o amianto foi formado na pré-história, em uma fase secundária da formação da crosta terrestre, em que rochas como a peridotita, composta por magnésio, sílica e ferro, foram alteradas física e quimicamente pela pressão, calor e água, formando veios de fibras paralelas com 1 a 40 mm de comprimento.

Ao longo da história, há relatos sobre a descoberta e o uso do amianto. Objetos cerâmicos reforçados com amianto produzidos na pré-história foram encontrados na Finlândia; na Idade Antiga, historiadores como Plínio e Plutarco mencionavam uma substância que não se queimava e que era usada por gregos e romanos em mechas e pavios de lamparinas; os romanos e os vikings já haviam descoberto depósitos de um "mineral mágico", que podia ser fiado e tecido; na Idade Média, Carlos Magno costumava atirar ao fogo, e depois recolher intactas, toalhas utilizadas nos banquetes e Marco Polo relatou que, no Extremo Oriente, viu "panos mágicos" que não pegavam fogo e que permitiam que se "tecesse uma roupa indestrutível com um mineral extraído da terra".<sup>2</sup>

As primeiras tentativas de mineração do amianto em escala comercial começaram no final do século XVII, no Canadá. Em 1862, o amianto foi apresentado em uma exposição pública em Londres. Em 1883, a revista inglesa *The Engineer* trazia um artigo intitulado "Asbestos e suas aplicações", de autor desconhecido, comentando o uso do amianto no revestimento e no isolamento de caldeiras de máquinas a vapor.

Atualmente (1999) o consumo de amianto está na casa de 3 milhões toneladas/ano, sendo que os maiores consumidores são os países da antiga URSS (mais de 50% do total) e da Ásia (Japão - 300 mil toneladas anuais - e China). A Europa consome 8%, com destaque para Romênia, Hungria, Inglaterra e Bélgica. A América do Sul e a Central, a África e o Oriente Médio, juntos, consomem cerca de 12%.

---

<sup>1</sup> Amianto, de origem latina (*amianthus*), quer dizer incorruptível, sem mácula e Asbesto (de origem grega) significa "o que não é destruível pelo fogo"

### I.1.2 TIPOS DE AMIANTO

Há dois grupos importantes de rochas amiantíferas: as serpentinas e os anfibólios (Figura 1). As variedades de amianto desses dois grupos apresentam diferenças em suas composições químicas, características físicas e propriedades, sendo também distintas tanto nas aplicações como nos riscos à saúde.<sup>3</sup>

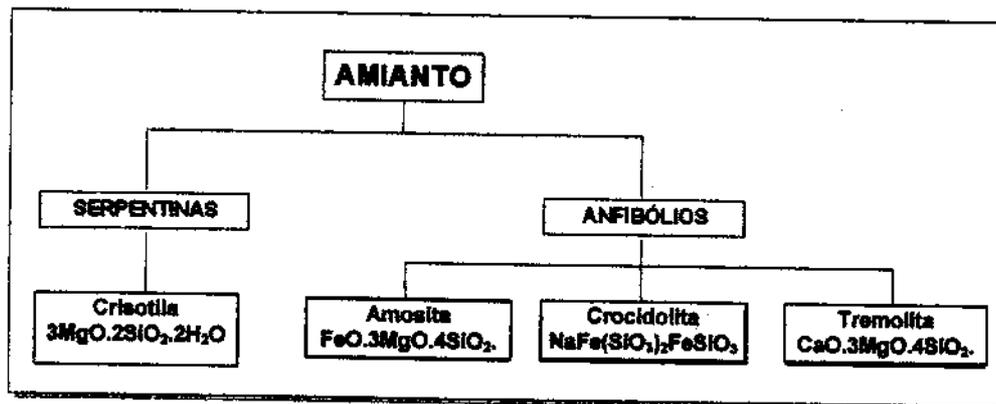


Figura 1. Esquema representativo dos tipos de amianto encontrados na natureza.

Os anfibólios são fibras duras e retas. Agrupam-se em cinco variedades principais: amosita (amianto marrom), crocidolita (amianto azul), tremolita, antofilita e actinolita. Do ponto de vista econômico, os três primeiros são os mais importantes. Muito utilizados até os anos 70, atualmente estão em desuso, devido a seus efeitos prejudiciais sobre a saúde.

As serpentinas, por sua vez, têm como principal variedade a crisotila, também conhecida como amianto branco. A crisotila é um silicato de magnésio fibroso bem descrito pela fórmula empírica  $[3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  é o número de moléculas de água de hidratação livres.<sup>4</sup> Adicionalmente, as fibras naturais contêm várias quantidades (um total maior que cerca de 4% em massa) de metais de transição, tais como ferro, manganês, crômio e níquel, em sua composição.<sup>5</sup> Essa variedade corresponde a cerca de 99% de todo o amianto consumido no mundo. Suas fibras são curvas e sedosas e seus efeitos na saúde humana são diferenciados e menos significativos que os dos outros tipos de amianto.

### I.1.3 AMIANTO NO BRASIL: CRISOTILA

Até o final dos anos 30, o Brasil importava todo o amianto que consumia. No início da década de 40, começaram a ser exploradas no país pequenas jazidas, que foram

desativadas com o tempo devido ao esgotamento das reservas de amianto crisotila.<sup>6</sup> A jazida que deu ao Brasil auto-suficiência no setor foi descoberta em 1962 por uma expedição geológica que chegou à região norte de Goiás para confirmar informações de um comerciante sobre a existência na região de estranhas "pedras cabeludas".<sup>7</sup> Trata-se da mina de Cana Brava, localizada na cidade de Minaçu.

A SAMA Mineradora de Amianto Ltda., única responsável pela extração de amianto no Brasil, está entre as maiores produtoras de amianto do mundo e extrai o amianto crisotila da mina a céu aberto, desde 1965 (Figura 2).



Figura 2. Vista de uma das cavas da Mina de Cana Brava (Minaçu-GO), de onde é extraído o amianto crisotila. (AF, 07/1999)

A tecnologia de beneficiamento está baseada no processo físico de separação através de estágios sucessivos de britagem, peneiramento, aspiração e limpeza da fração fibrosa crisotila da rocha serpentinito (Anexo 1). Essa tecnologia permite a produção de crisotila em condições de segurança, sem comprometer a saúde dos trabalhadores e o meio ambiente em geral.

Oliveira mostrou através de análises recentes que a mina de Cana Brava produz uma fibra de crisotila 100% pura, com dimensões que a qualificam especialmente para a indústria do cimento-amianto.<sup>8</sup> Atualmente, a mina produz 200.000 toneladas/ano, o suficiente para abastecer todo o mercado nacional e ainda exportar 25% de sua produção para mais de vinte países. A reserva estimada dessa jazida é suficiente para atender a demanda por pelo menos 50 anos.

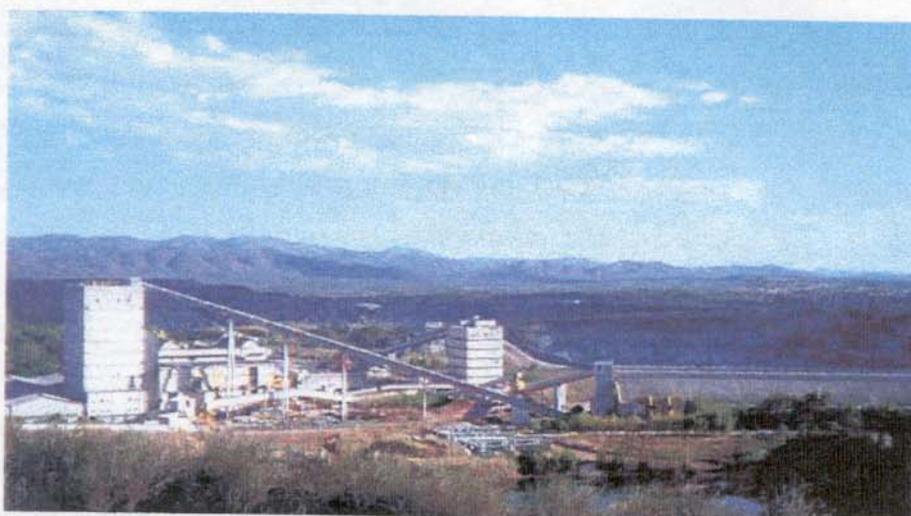


Figura 3. Vista das instalações da mina de Cana Brava. A crisotila, após extraída e ter passado por um processo prévio de fragmentação, é transportada através de esteiras rolantes até o prédio principal (esquerda), onde é beneficiada. (AF, 07/1999).

#### I.1.4 PROPRIEDADES E USOS DE CRISOTILA

Crisotila não é combustível, é um excelente isolante térmico, possui resistência mecânica<sup>ii</sup> superior à do aço, é resistente ao ataque químico e de microorganismos, tem grande durabilidade e flexibilidade. É uma substância natural, disponível em abundância e com alto grau de pureza no Brasil, além de possuir baixo custo.<sup>1</sup> Graças a este conjunto de propriedades, teve, ao longo da história, milhares de aplicações. Nos últimos anos, seu emprego principal é na produção de compósitos de cimento-amianto, correspondendo a 90% de todo amianto consumido. Outras aplicações são em produtos de fricção, produtos têxteis, filtros, papéis e papelões, produtos de vedação, isolantes térmicos e revestimentos de piso.<sup>iii</sup>

#### I.1.5 ESTRUTURA CRISTALINA DA CRISOTILA

A estrutura cristalina da crisotila é originada a partir de rochas ultrabásicas ou de calcáreo dolomítico, através de transformações hidrotermais.<sup>3</sup> A composição química é a de um silicato de magnésio hidratado que, apesar de sua textura fibrosa, possui estrutura cristalina na forma de silicatos lamelares.<sup>9,10,11</sup> Parte da camada estrutural é constituída

<sup>ii</sup> Quanto à tensão de ruptura de uma fibra isolada. Para as fibras de crisotila a tensão de ruptura à tração é de 56 a 75 kgf/mm<sup>2</sup> e para o aço é da ordem de 40 kgf/m<sup>2</sup>. (Kelly, A., Strong Solids, 2<sup>nd</sup> Edition, p.237, Claredon Press, Oxford, 1973 e Huneberg, K., Tuyaux em Amiante-Ciment, p.6, Springer Verlag, Berlin, 1971).

<sup>iii</sup> A questão dos substitutos à crisotila é apresentada no Anexo 2.

por, uma folha pseudo-hexagonal de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligados (tridimita), com parâmetros aproximados  $a = 5,4 \text{ \AA}$  e  $b = 9,3 \text{ \AA}$ , sendo que todos os vértices dos tetraedros estão voltados para o mesmo lado e ligados a eles existe uma segunda folha de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , chamada de **brucita**, com geometria octaédrica e parâmetros  $a = 5,0 \text{ \AA}$  e  $b = 8,7 \text{ \AA}$ . Duas de cada três hidroxilas na parte interna da brucita são substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  da tridimita, obtendo-se como resultado a formação de uma camada 1:1, que possui cela mínima  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .<sup>12,13</sup>

Como conseqüência das diferenças nas dimensões da brucita e tridimita, para que possa haver a sobreposição perfeita destas, a folha dupla resultante deve possuir uma curvatura. Com a finalidade de aliviar a tensão provocada pelas diferenças nas dimensões das camadas interligadas, a dupla folha se enrola conferindo à crisotila uma morfologia tubular ou fibrosa, em que a parte externa é constituída por hidróxido de magnésio. Souza Santos e Souza Santos observaram este curvamento por microscopia eletrônica.<sup>14</sup>

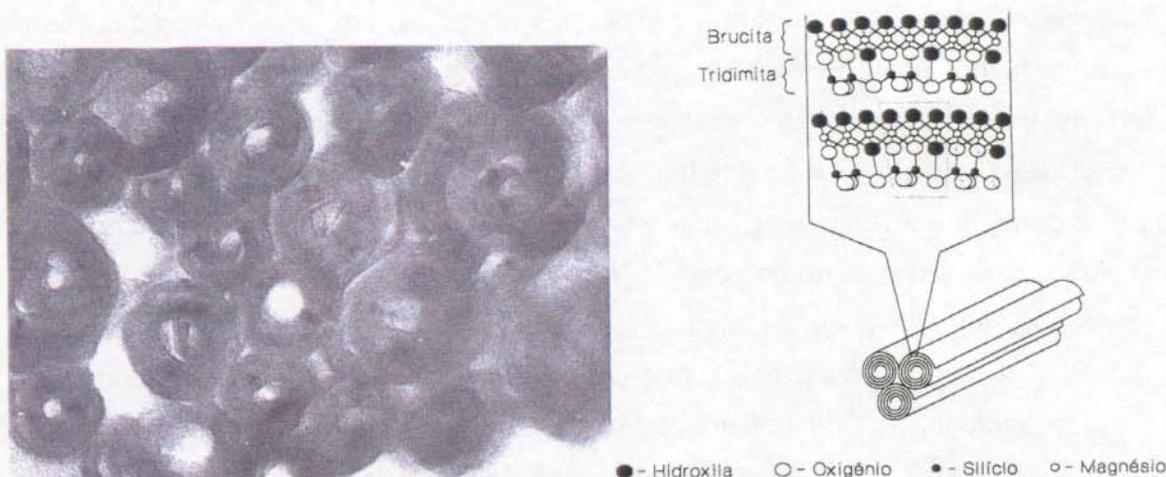


Figura 4. Microscopia eletrônica de transmissão de corte transversal de fibrilas de crisotila, mostrando o aspecto espiral delas (extraída da ref. 14). À direita, esquema representativo da estrutura lamelar de crisotila, com destaque para a estrutura de parte da dupla lamela constituente da crisotila, a mais externa referente à brucita e a mais interna à tridimita.

Desta forma, do ponto de vista estrutural, uma fibra de crisotila apresenta uma estrutura única e altamente organizada, e é formada tipicamente por 16-18 bicamadas de brucita-silicato.<sup>15</sup>

### 1.1.6 ATIVIDADE SUPERFICIAL DA CRISOTILA

A superfície de um óxido apresenta grupos com baixa coordenação que são chamados de sítios superficiais. Alguns destes sítios podem interagir especificamente com uma molécula, adsorvendo-a, e em alguns casos ativar esta molécula adsorvida com a formação de intermediários, sendo chamados de sítios ativos.<sup>16</sup>

A superfície da crisotila é formada por grupos hidroxila (OH) e cada um deles, a princípio, pode ser considerado como um sítio superficial. A determinação da densidade dos grupos OH sobre a superfície da crisotila depende do método utilizado, tanto para a síntese da amostra a ser analisada quanto de seu pré-tratamento.<sup>17</sup> O número de sítios superficiais calculado a partir das dimensões da cela unitária da crisotila foi de  $1,2 \times 10^{19}$  OH.m<sup>-2</sup>.<sup>18,19</sup> Pela adsorção de ácido benzóico (forte acceptor de elétrons) e CO<sub>2</sub> (fraco acceptor de elétrons), Bonneau e colaboradores determinaram que do total de sítios superficiais da crisotila, 31,7% ( $3,8 \times 10^{18}$  OH.m<sup>-2</sup>) comportam-se como sítios adsortivos básicos e 3,2% ( $3,8 \times 10^{17}$  OH.m<sup>-2</sup>) como sítios ativos básicos.<sup>18</sup> Tais sítios básicos estão essencialmente localizados nas superfícies laterais das fibras (domínios ricos em grupos OH de baixa coordenação, resultantes da ruptura de ligações entre átomos dessa superfície). A densidade de sítios básicos na superfície da crisotila é muito semelhante à obtida para minerais como a goetita e para catalisadores clássicos.<sup>16</sup> Estas propriedades superficiais da crisotila lhe conferem características que podem apresentar atividade em fenômenos tanto de adsorção quanto catalíticos.<sup>20</sup>

Uma das principais aplicações de crisotila em adsorção é para a confecção de filtros de profundidade (juntamente com celulose), os quais são utilizados na fabricação de vacinas, clarificação de fermentados alcoólicos e para a filtração de apirogênicos injetáveis.<sup>21</sup> Parizotto<sup>22</sup> estudou a utilização de crisotila como recheio para colunas cromatográficas para separação de compostos aromáticos, valendo-se de suas propriedades adsortivas.

Quanto aos estudos de catálise, podemos citar Cozak e DeBlois<sup>5</sup> que, em 1984, obtiveram uma atividade catalítica maior para sistemas contendo apenas crisotila em relação àqueles em que titanoceno suportado em crisotila foi utilizado na hidrogenação catalítica de 1-octeno, 1-deceno e 1,4-hexadieno. No caso do ciclohexeno, apenas crisotila pura mostrou atividade. Os autores atribuem esta atividade à presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contido nas fibras. A mesma observação foi feita por Zalma e colaboradores<sup>23</sup> para a hidrogenação de indol com crisotila pura.

O tipo de fenômeno que ocorre na superfície da crisotila – adsorção ou catálise – sempre foi fator de controvérsias na literatura. Em 1985, em um estudo da adsorção de catecol sobre crisotila, Bales e Morgan observaram que a quantidade do composto que adsorve na superfície da fibra não alcança um equilíbrio, aumentando por 5 dias. O aumento da adsorção de catecol com o aumento de pH (de 7,5 para 8,5) pode ser tanto devido à formação do complexo catecol-magnésio quanto pela adsorção em sítios superficiais >Si-OH ou >Mg-OH. Foi observado que o pico de absorvância do catecol quando em contato com a crisotila diminui com o passar do tempo. Concomitantemente, o sistema apresentou escurecimento na cor da suspensão e aumento no pH. Os autores atribuíram estes fatos à possível polimerização oxidativa do catecol, que poderia ser iniciada tanto por traço de oxigênio presente no gás utilizado (N<sub>2</sub>) quanto por impurezas de Fe(III) presentes na crisotila. Estes indícios são característicos de que possa estar havendo uma reação de degradação do catecol quando este é colocado em contato com fibras de crisotila. No entanto, os autores limitam-se a dizer que a oxidação e polimerização do catecol é aumentada quando em contato com fibras de crisotila. O mesmo comportamento foi observado para o oxalato em que os resultados de adsorção sobre a crisotila obtidos mostraram-se superiores àqueles para adsorventes como goetita e gibsitita.

#### 1.1.7 CRISOTILA: ESTATUS LEGAL<sup>iv</sup>

O Brasil possui uma das legislações mais atualizadas e rigorosas do mundo quanto ao uso de amianto crisotila, o qual é regulamentado pela Lei nº 9.055 do Congresso Nacional (de 01/06/95)<sup>v</sup>. Esta legislação disciplina a extração, industrialização, utilização, comercialização e transporte do amianto crisotila e dos produtos que o contenham, bem como sua utilização como objeto de pesquisa, garantindo seu uso seguro e proibindo todos os outros tipos de amianto, assim como a aplicação por *spray*. Além disso, existem acordos tripartites firmados entre o governo, trabalhadores e empresários, que exigem rígidas medidas de controle, de alta tecnologia e eficiência, assegurando um ambiente sadio de trabalho. Atualmente o índice de fibras nos locais de trabalho não ultrapassa o número de 0,3 fibra/cm<sup>3</sup>. O índice estabelecido pela legislação

---

<sup>iv</sup> As referências apresentadas nesta seção foram extraídas de <http://www.abra-amianto.org.br>

<sup>v</sup> Esta lei foi regulamentada em 15/10/1997 com a aprovação do Decreto Legislativo nº 2.350.

brasileira e o sugerido de imediato pela OMS é de 2 fibras/cm<sup>3</sup>.<sup>vi</sup>

Foram os problemas de saúde registrados com os anfibólios que levaram a crisotila a adquirir, de forma generalizada, a idéia de altamente perigosa. Hoje, o amianto marrom e o amianto azul representam menos de 1,5% do consumo mundial, têm sua produção localizada na África do Sul e seu uso está praticamente em extinção. Os efeitos do amianto sobre a saúde são o foco principal das discussões travadas no mundo desde meados dos anos 60, após a divulgação de um importante estudo relatando casos de doenças em uma mina de amianto anfibólio na África do Sul.<sup>vii</sup> Embora resultantes de condições de trabalho que já não se encontram hoje, essas primeiras conclusões foram generalizadas e acabaram provocando temores excessivos. Desde então o público passou a ser bombardeado por manifestações apaixonadas e sensacionalistas, recebendo informações geralmente incompletas, contraditórias e nem sempre baseadas em dados científicos.

“O amianto crisotila, única variedade produzida no Brasil, não representa qualquer risco detectável para os consumidores de produtos que o utilizam como matéria-prima”. Este posicionamento foi adotado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) e indica que sua industrialização, dentro das normas estabelecidas internacionalmente e adotadas no Brasil, é viável, sem causar prejuízos ao meio ambiente ou à saúde pública. Os eventuais problemas que a crisotila pode causar, nas formas em que é usado no país, estão ligados à área ocupacional. Estes eventuais riscos são decorrentes da inalação de altas concentrações de fibras durante longos anos nos ambientes de trabalho e podem ser controlados.

Estudos científicos realizados no mundo inteiro comprovam que a ingestão do amianto não oferece qualquer perigo à saúde, inclusive ao aparelho digestivo, e tanto a EPA (*Environmental Protection Agency*) quanto a OMS (Organização Mundial da Saúde) afirmam que não existem evidências de que o amianto quando ingerido possa causar qualquer dano à saúde humana, não sendo necessário estabelecer nenhum valor limite.<sup>viii</sup>

---

<sup>vi</sup> Acordo Nacional de Progresso sobre o Uso Seguro do Amianto - de maio de 1995, art.22, p. 11.

<sup>vii</sup> Wagner, J.C. et al. Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in the Northwest Cape Province. *Brit. J. Ind. Med.*, 17, 260-271, 1960.

<sup>viii</sup> a) Guidelines for drinking water quality - 2<sup>a</sup> ed. - vol. 2 - Health criteria and other supporting information. WHO - Geneve, page 170, 1993.

b) EPA. News Release on Drinking Water Contaminants Rule. Jan, 1991.

A aplicação de amianto (principalmente anfíbólio) feito por meio de jateamento ou *spray* de fibras foi muito usado na França, em outros países da Europa e nos Estados Unidos até a década de 60 como isolante térmico e elemento de proteção contra o fogo na construção civil. Este processo nunca foi adotado no Brasil, cujo uso predominante está no fibrocimento, composto por mais de 90% de cimento e menos de 10% de amianto, onde as fibras ficam perfeitamente incrustadas na massa de cimento.<sup>24</sup>

Alguns estudos recentes trouxeram outras conclusões importantes:

- O amianto só pode ser nocivo a um órgão do corpo humano: os pulmões (ainda assim sob determinadas condições).
- A asbestose, o câncer do pulmão e o mesotelioma são males que demoram de quinze a quarenta anos para se manifestar e só estão sob risco os trabalhadores expostos, durante longos períodos, a altas concentrações de fibras.<sup>ix</sup>
- Crisotila não permanece nos pulmões muito tempo, sendo que o sistema imunológico elimina as fibras rapidamente. O *Health & Safety Executive* (HSE) da Grã-Bretanha concluiu que, como a asbestoses, o aparecimento de câncer de pulmão ligado à crisotila é um fenômeno raro. Há um nível de exposição abaixo do qual o risco de saúde, se existir, é tão baixo que se torna indetectável. Pouquíssimos casos de mesotelioma são atribuídos à crisotila.

Dunnigan<sup>25</sup> apresenta uma revisão das evidências científicas publicadas recentemente a respeito de crisotila, que têm constituído a base do amplo consenso científico internacional, em que aborda a importância de parâmetros físico-químicos, as diferenças patogênicas entre os tipos de fibras de amianto, as evidências publicadas que apontam para um limite de exposição e uma revisão de evidências sobre a emissão de fibras resultantes do uso compósitos de crisotila de alta densidade. O autor apresenta como conclusões, os seguintes pontos:

- Para todos os materiais fibrosos respiráveis, naturais, ou artificiais, as dimensões das fibras e o tempo de retenção seletiva (biopersistência) devem ser considerados na avaliação do perigo e risco à saúde.
- A evidência dos estudos de morbidade, mortalidade e de conteúdo de fibras no pulmão, dão respaldo ao conceito de um potencial patogênico muito mais baixo para a crisotila, se comparada com os anfibólios.

---

<sup>ix</sup> Churg, A. "Asbestos, asbestosis and lung cancer", *Modern Pathology*, 6, 1993, 509-511.

- Os riscos à saúde associados com a exposição à crisotila dizem respeito ao ambiente de trabalho; os riscos para a população em geral, se existirem, estão "abaixo do limite de detecção".
- Com o uso e manutenção normais, a emissão de fibras dos atuais compósitos de amianto, como materiais de fricção e de cimento-amianto, é mínima e não constitui um risco mensurável para a população em geral, nem para o meio ambiente.
- Os riscos são associados com a inalação e não com a ingestão. Os materiais dos tubos de cimento-amianto são seguros, visto que os estudos epidemiológicos são insuficientes para demonstrar os riscos.

Nos anos noventa, muitos avanços significativos foram vistos no entendimento dos mecanismos pelos quais as doenças relacionadas ao amianto são provocadas. Sabe-se hoje que os riscos relacionados às fibras são determinados, essencialmente, por três fatores, também conhecidos como 3 D's:<sup>x</sup>

- ✓ **DOSE** – a quantidade de fibras inaladas por tempo;
- ✓ **DIMENSÃO** - Fibras menores que 5 µm de comprimento e maiores que 3 µm de diâmetro não são consideradas perigosas à saúde, pois os mecanismos naturais do corpo são suficientes para eliminá-las.
- ✓ **DURABILIDADE** – varia amplamente entre partículas respiráveis diferentes e determina a extensão do fenômeno biológico **biopersistência**, que pode ser descrito como o período de tempo para que as partículas inaladas persistam no pulmão, afetando desfavoravelmente o tecido circundante, antes de serem eventualmente dissolvidas ou eliminadas de outra maneira.

Um exemplo de confusão na percepção do risco é o chamado "simples contato", ponto de vista usado por diversos autores que afirmam que mesmo que a crisotila venha a se dissolver e desaparecer do pulmão mais rápido do que os anfibólios, pode ainda desencadear o mecanismo que leva ao mesotelioma. Bernstein, em 1997<sup>x</sup>, mostrou a contradição desta afirmação com evidências em estudos de biopersistência com relação à crisotila.

---

<sup>x</sup> Bernstein, D. "Correlation between short term biopersistence and chronic toxicity studies. A report to the Joint Research Center". European Chemicals Bureau, ISPRA, Itália, 1997.

### I.1.8 OUTROS USOS: APLICAÇÕES NOBRES DA CRISOTILA

O amianto é estudado há quase cem anos, sendo que os primeiros relatos são de autoria de um médico inglês, Dr. M. Murray, e foram publicados na Inglaterra em 1906.<sup>6</sup>

Além das aplicações já citadas anteriormente na área de catálise, Margolis<sup>26</sup> cita o uso de asbestos como suporte de catalisadores metálicos ou óxidos metálicos para a hidrogenação de hidrocarbonetos entre 1895 e 1950. Desde então crisotila vem sendo usada como suporte de catalisadores,<sup>27</sup> como:  $TiCl_3$ <sup>28</sup>;  $TiCl_4$ , para polimerização Ziegler-Natta de etileno<sup>29,30</sup>;  $MnO_2$ , para reações de oxidação de álcool piperonílico e benzidrol<sup>31</sup>; catalisadores inorgânicos para reações de alquilação de Friedel-Crafts;<sup>32</sup> bem como suporte para células e enzimas em processos de fermentação alcoólica,<sup>33,34</sup> biorreduções<sup>35,36,37</sup> e hidrólise da sacarose.<sup>38</sup>

Uma revisão bibliográfica realizada nos bancos de dados do *Chemical Abstract* e do *Science Citation Index* entre os anos de 1987 e 1997 forneceu mais de 250 artigos publicados (excetuando-se os da área médica e ocupacional) relacionados à crisotila, como: adsorvente, catalisador, nanocondutores quânticos, atividade biológica, estudo das propriedades de compósitos, por microscopia eletrônica, caracterização e classificação das fibras, interação química, entre outros.

## I.2 SURFACTANTES

A palavra surfactante é uma abreviação do termo em inglês *surface active agent* e denota suas propriedades: eles tendem a concentrar-se em superfícies alterando suas propriedades. Em distinção, o termo detergente é utilizado para o produto ou formulação desenvolvido para limpeza ou lavagem. Detergentes contém de 10 a 30% de surfactantes em sua formulação, alta proporção de sais de polifosfatos e outros componentes em menor porcentagem.

Até 1930 a química de surfactantes era quase que um apêndice da indústria têxtil. A partir de meados desta década houve um rápido desenvolvimento que permitiu novos mercados para os surfactantes, incluindo os detergentes domésticos. A partir de 1960, o aumento da preocupação ambiental fez com que também aumentasse a pesquisa em relação a novas tecnologias de surfactantes.

A produção mundial de surfactantes é da ordem de  $15 \times 10^6$  t/a. Após os sabões, os alquilbenzenosulfonatos representam, quantitativamente, a classe de surfactantes mais importante, sendo responsáveis por cerca de 20% da produção em 1990.<sup>39</sup>

Os surfactantes são empregados em diversos segmentos, sendo que a maior parte deles é utilizada na formulação de detergentes e agentes de limpeza para uso doméstico e industrial.<sup>40,41</sup> Outra grande aplicação é na indústria têxtil (lavagem, limpeza, clareamento, mercerização<sup>42</sup>), além de serem utilizados como emulsificantes em processos de polimerização.

### 1.2.1 HIDROFÍLICO E HIDROFÓBICO: PROPRIEDADES FÍSICAS

A química dos surfactantes deriva de um ponto característico e necessário: a presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, igualmente fortes, ligados na mesma molécula. A presença do grupo hidrofílico torna um surfactante mais solúvel em água, enquanto que o grupo hidrofóbico é repelido pela água, o que faz com que esta porção da molécula tenda a abandonar a fase aquosa. Isto faz com que haja uma maior concentração na superfície ou nas proximidades do que no meio da solução. O grupo hidrofóbico mais usado em surfactantes é o radical hidrocarbônico contendo um total entre 10 e 20 átomos de carbono. Entre estes radicais podemos citar parafinas, olefinas, álcoois, alquilfenóis, alquilbenzenos, entre outros. Os grupos hidrofílicos podem ser divididos naqueles que ionizam em solução aquosa e naqueles que não. A propriedade hidrofílica dos primeiros deriva de um forte caráter ácido ou básico que permite a formação de sais verdadeiros, altamente ionizáveis com a neutralização. Como exemplos podemos citar os grupos sulfonato, sulfato, carboxilato e sais de amônio quaternário. Por outro lado, os grupos hidrofílicos não iônicos possuem uma multiplicidade de elementos que são hidrófilos fracos, mas que apresentam um efeito cumulativo, com o aumento do número destes grupos, aumenta-se a hidrofilicidade do agregado ao nível desejado. Neste grupo incluem-se os polioxietilenos ( $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-\dots-O-CH_2-CH_2-OH$ ), sucrose e polipeptídeos, entre outros.

Os grupos hidrofóbicos, hidrofílicos e os modos de agrupá-los podem ser combinados de forma a obter-se diversas variedades de surfactantes. Por atuarem principalmente em sistemas aquosos, a classificação dos surfactantes é feita de acordo com a estrutura química de seus grupos hidrofílicos, os quais podem ser iônicos ou não iônicos, como segue (em ordem de importância industrial):

*Surfactantes Aniônicos*, são aqueles que fornecem íons negativamente carregados do surfactante em solução aquosa. Comercialmente são muito importantes e representam a maioria dos surfactantes utilizados, devido às suas excelentes propriedades detergentes, seu baixo custo e às propriedades físicas de suas formulações. Como exemplos, podemos citar: sabões, alquil sulfatos, alquil fosfatos e alquilbenzenosulfonatos.

*Surfactantes Não iônicos*, contém grupos hidrofílicos que não se ionizam em soluções aquosas. Como exemplo, os éteres de alquil e alquilfenil polietileno glicol, os alquil poliglucosídeos, entre outros.

*Surfactantes Catiônicos*, são aqueles que fornecem íons positivamente carregados do surfactante em solução aquosa. Possuem propriedades bacteriostáticas e germicidas, no entanto sua utilização em detergentes é pequena, especialmente devido ao seu alto custo. Exemplos incluem cloreto de tetraalquilamônio ou cloreto de *N*-alquilpiridina.

## 1.2.2 ALQUILBENZENOSULFONATOS

Apareceram inicialmente como intermediários de surfactantes, sendo que sua utilização efetiva começou no início da década de 50 com o tetrapropileno alquilbenzeno (TBS), um produto melhor e mais barato, o qual foi abandonado em 1965 em favor do correspondente produto de cadeia linear. Atualmente, o **dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS)** constitui, quantitativamente, a classe mais importante de surfactantes, devido às suas propriedades e seu baixo custo de produção, sendo utilizado principalmente na formulação de detergentes e produtos de limpeza domésticos e industriais.

São produzidos pela alquilação do benzeno com cloreto de alquila ou olefinas correspondentes (reação de Friedel-Crafts e catalisador de  $\text{AlCl}_3$  ou HF), posterior sulfonação do alquilbenzeno obtido e sua neutralização. A alquilação do benzeno com olefinas lineares resulta em uma mistura de todos alquilbenzenos lineares secundários<sup>x</sup> possíveis deste comprimento de cadeia, mesmo se a olefina original for um composto puro. Durante a reação ocorre um rearranjo que permite com que o anel ligue-se a qualquer carbono ao longo da cadeia, com exceção dos finais. Desta forma, no caso de uma cadeia  $\text{C}_{12}$ , cinco isômeros podem ser obtidos, independente da localização original

---

<sup>x</sup> Alquilbenzeno secundário é aquele no qual o anel é ligado ao átomo de carbono que está ligado a dois outros carbonos.

da ligação dupla. A sulfonação dos alquilbenzenos, que a baixas temperaturas geralmente ocorre em posição *para*, pode ser feita com ácido sulfúrico concentrado, óleo ou trióxido de enxofre, sendo este último o processo mais utilizado.

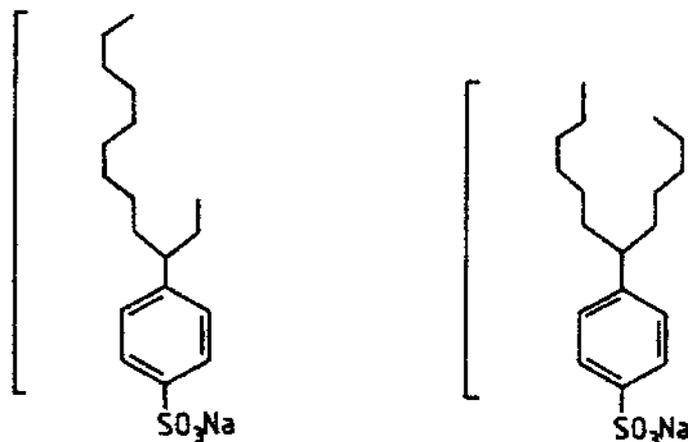


Figura 5. Representação de dois isômeros do dodecilbenzenosulfonato de sódio. À esquerda o 3-*para*-DBS e à direita o 6-*para*-DBS.

### 1.2.3 ADSORÇÃO DE SURFACTANTES<sup>43</sup>

A adsorção de surfactantes em superfícies é um fenômeno característico desta classe de compostos, sendo empregada em vários processos industriais como: processamento de minerais, detergência, cromatografia, processos de separação e catálise bifásica. Os surfactantes podem adsorver como moléculas individuais ou na forma de agregados, com variação de tamanho e forma, que afeta as propriedades micro e macroscópicas dos sistemas surfactante/superfície.

A uma determinada concentração, as moléculas de surfactante presentes em solução começam a agregar em micelas. A formação destas micelas ocorre acima da concentração crítica dos monômeros de surfactante, chamada de concentração micelar crítica (C.M.C.), a qual é diferente para cada surfactante. Em uma micela, os monômeros individuais estão orientados com sua porção hidrofílica em contato com a fase aquosa e a porção hidrofóbica voltada para o interior da micela.

A Figura 6 mostra uma isoterma de adsorção característica para adsorção de surfactantes na superfície de óxidos minerais e a respectiva configuração das moléculas adsorvidas na superfície. Pode-se observar a presença de quatro regiões distintas. A baixas concentrações (Região I), as moléculas encontram-se dispostas longitudinalmente na superfície do adsorvente. À medida que a concentração aumenta ocorre uma maior

adsorção do surfactante (Região II). A adsorção na forma de uma dupla camada começa a ser significativa com a presença de hemi-micelas. Com o aumento da concentração, a adsorção continua aumentando (Região III), até que um patamar de adsorção é atingido (Região IV). Este equilíbrio é observado a concentrações acima da C.M.C. Nestas duas regiões a superfície está completamente recoberta por hemi-micelas e a adsorção é toda na forma de uma dupla camada.

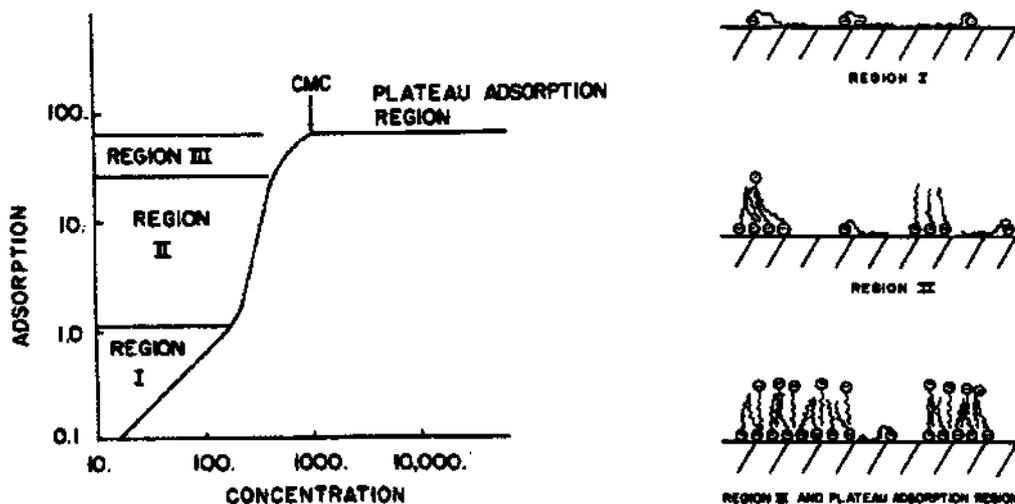


Figura 6. Representação esquemática da isoterma de adsorção para surfactantes na superfície de óxidos minerais. A concentração expressa corresponde à nominal (à esquerda). À direita, configuração das moléculas de surfactante adsorvidas na superfície. (Extraído da ref. 43)

Neste modelo, observa-se que a concentrações baixas ocorre apenas a adsorção de moléculas individuais do surfactante. Com o aumento da concentração de surfactante, mais monômeros de surfactante são adsorvidos até que a agregação das moléculas ocorre, levando a uma inflexão da isoterma de adsorção. A agregação das moléculas ocorre na forma de hemi-micelas, nas quais a parte polar está voltada para a superfície deixando a solução em contato com uma superfície hidrofóbica. À medida que a concentração de surfactante aumenta, mais moléculas são adsorvidas na superfície até que a adição de mais surfactante resulte na formação de uma bicamada. De acordo com o modelo usado para micelas, seu número e tamanho aumentam até que todo recobrimento da superfície por uma bicamada seja alcançado.<sup>44,45</sup> A adsorção na forma de bicamada é bastante razoável do ponto de vista físico. As partes polares da primeira camada estão voltadas para a superfície e as da segunda camada estão voltadas para a

solução. As cadeias hidrocarbônicas de ambas as camadas formam uma fase hidrofóbica entre as partes polares, resultando em uma *micela lamelar*.

Pelo modelo de separação de pseudo-fase, acima da C.M.C. espera-se que a concentração do monômero seja constante e que a concentração das micelas aumente linearmente com a concentração do surfactante. O equilíbrio de adsorção observado acima da C.M.C. é consistente com este modelo e se conclui que as micelas não adsorvem significativamente, havendo a adsorção apenas dos monômeros. O equilíbrio obtido acima da C.M.C. pode ser observado na representação da Figura 7, em que moléculas do monômero encontram-se em equilíbrio com as micelas e a superfície.

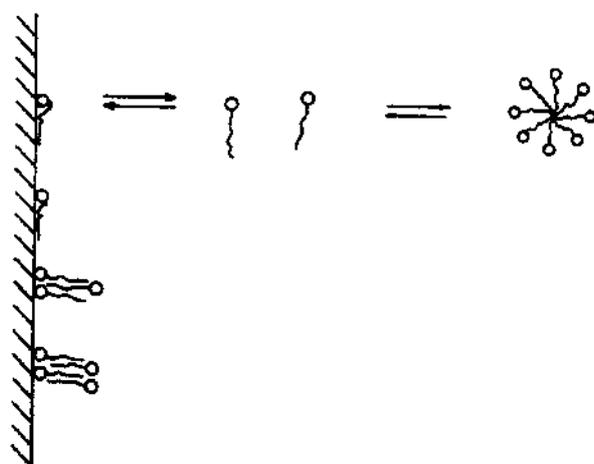


Figura 7. Equilíbrio estabelecido acima da C.M.C. entre as moléculas do monômero de surfactante, as micelas e a superfície.

Nenhuma referência à interação entre DBS e crisotila foi encontrada na literatura. Os adsorventes mais usados para a redução do teor de DBS em soluções aquosas são: carvão ativo, alumina e caulinita.

Os modelos termodinâmicos baseados no equilíbrio de adsorção de alquilariulfonatos na superfície de minerais são bem descritos na literatura.<sup>46,47</sup> Estudos da interação de DBS com minerais atribuem o desaparecimento do surfactante da solução (medido pela diferença da solução antes e depois ter contato com a superfície adsorvente) como sendo devido apenas ao fenômeno de adsorção, ou química ou física. No caso de adsorção de DBS sobre alumina, Siracusa e Somasundaran<sup>48,49</sup> observaram um patamar aparente máximo de adsorção de  $8,1 \times 10^{-5}$  mol de DBS/g ( $5,4 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup> ou  $3,25 \times 10^{18}$  moléculas de DBS/m<sup>2</sup>). Esse valor corresponderia a um recobrimento de 150%.

A diferença observada foi atribuída à precipitação do DBS com íons  $\text{Al}^{3+}$  proveniente da alumina a pH 4,7. O mesmo efeito é observado quando caulinita é utilizada (30% da remoção devida à precipitação).

Hanna e Somasundaram<sup>50</sup> estudaram a natureza da interação de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) com solução aquosa de DBS. Os autores obtiveram valores de adsorção de DBS (concentração inicial de  $5,1 \times 10^{-3}$  mol/L) sobre 5,0 g de caulinita na ordem de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/g após uma hora de contato (pH = 5,7). Foi observado um aumento na adsorção de DBS com a diminuição do pH, obtendo para pH 4,5 valores correspondentes à cobertura máxima da caulinita por uma monocamada (empacotamento denso) de DBS ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol/g). Os autores concluem que a adsorção do DBS na superfície de caulinita deve-se a uma combinação de mecanismos envolvendo adsorção eletrostática (reações de hidrólise permitiriam a formação de uma superfície hidroxilada), troca iônica (em pH baixo íons sulfonato trocariam com os íons  $\text{OH}^-$  ou aluminato superficiais), adsorção ativada por metais e precipitação. A dissolução de espécies de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , entre outros) exerce grande influência nos dois últimos casos pela complexação com o sulfonato, favorecendo a adsorção na superfície da caulinita.

Em estudo da adsorção de 5 isômeros de *p*-DBS na interface água-alumina, Dick e colaboradores avaliaram o efeito do anel aromático e da ramificação da cadeia alifática na adsorção e nos processos de ligações hidrofóbicas que resultam na formação de hemi-micelas. Os resultados obtidos evidenciaram que a orientação da molécula de DBS na superfície da alumina é em posição vertical na interface com o suporte.<sup>51</sup>

Ramos<sup>52</sup> estudou a influência do pH e da temperatura na adsorção de DBS em carvão ativo. Foi observada uma adsorção de  $1,9 \times 10^{-4}$  moles de DBS/g de adsorvente para uma solução de surfactante com concentração inicial de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L, a 25 °C e pH 7,0. Observou-se que um aumento de 10 °C (de 25 para 35 °C) causa um aumento de até 50% na capacidade adsortiva do DBS sobre carvão ativo. A entalpia de adsorção calculada ( $\Delta H^{\circ}_{ad}$ ) diminui com a quantidade de DBS adsorvido. Para  $1,9 \times 10^{-4}$  moles de DBS adsorvidos/g o  $\Delta H^{\circ}_{ad}$  foi de -74 kJ/mol, indicando que a adsorção neste caso é química. Experimentos de dessorção mostraram que o processo de adsorção é irreversível, confirmando a interação química do surfactante com a superfície. Pelos resultados obtidos, o autor calcula que até 89% do DBS pode ser removido de soluções (1000 L,  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) quando em contato com 10kg de carvão ativo.

Nota-se que a questão da adsorção de DBS sobre óxidos gera controvérsia entre os pesquisadores há muito tempo. Os estudos apresentados indicam que a adsorção do surfactante ocorre. No entanto acredita-se que outros processos possam contribuir para a remoção observada.

#### 1.2.4 DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO

A degradação dos surfactantes se tornou importante como consequência da revolução química que ocorreu na indústria de detergentes na década de 50. Apesar das vantagens encontradas na substituição de sabões por detergentes sintéticos, esta mudança acarretou em problemas evidentes, visto que estes últimos passaram a ser detectados nas águas residuais, no esgoto tratado e na água de abastecimento pelas mesmas propriedades que levaram a seu grande sucesso: eles mantêm suas propriedades espumantes em águas naturais em concentrações abaixo de 1 ppm.<sup>53,54</sup>

Na determinação da biodegradabilidade, uma distinção é feita entre o ataque na molécula de surfactante e a degradação total. A *Biodegradação Primária* ocorre quando a molécula foi oxidada ou alterada, pela ação de bactérias de modo que suas propriedades características não são mais evidentes, ou então quando não há resposta quando técnicas analíticas específicas para detecção de surfactantes são empregadas. No entanto, dependendo do tipo de molécula ou mesmo das condições de degradação, não é esperado que ocorra esta supressão das propriedades de surfactantes, o que torna o conceito de biodegradação primária um tanto quanto subjetivo. Não deixa, contudo, de ser um conceito útil, uma vez que está diretamente relacionado com a presença de espuma nas águas residuais. O próximo estágio de degradação, chamado *Biodegradação Final*, também é importante e pode ser definido como a conversão completa da molécula de surfactante a dióxido de carbono, água, sais inorgânicos e produtos associados ao processo metabólico da bactéria.<sup>53,55</sup>

A maioria dos compostos orgânicos são biodegradáveis. Obviamente, devemos levar em conta as taxas de biodegradação, pois de nada adianta um surfactante ser completamente biodegradável se o tempo requerido para este processo for muito superior ao disponível. Isto nos leva ao conceito de tratabilidade: um surfactante é *tratável* utilizando-se um determinado processo se for satisfatoriamente removido sob as condições operacionais, tanto por biodegradação quanto por outros meios.

### I.3 NOVAS TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS

A água é considerada a matéria prima mais problemática quanto a escassez no futuro, fazendo com que o tratamento de águas residuais passasse a ser considerado uma tecnologia de reciclagem. Com o aumento da densidade populacional e das atividades industriais, que a partir do pós-guerra gerou poluentes mais resistentes à oxidação biológica (detergentes sintéticos, petroquímicos, borracha sintética, eentre outros), a prática de descartar águas residuais para um eventual tratamento natural e posterior recuperação tomou-se inadequada.<sup>56</sup> Como resultado de uma conscientização da contaminação da água, têm surgido controles mais rigorosos na descarga e armazenamento de efluentes tóxicos, além do desenvolvimento de novos processos em substituição (ou complementação) aos métodos físicos<sup>xii</sup> e biológicos<sup>xiii</sup> empregados atualmente.<sup>57,58</sup> De qualquer modo, a escolha do melhor processo deve ser feita levando-se em conta a natureza dos casos em que serão empregados, ou seja, deve-se utilizar o mais adequado para uma determinada aplicação.<sup>59</sup>

Dentre os métodos químicos utilizados atualmente para o tratamento de efluentes encontram-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), baseados na formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agente altamente oxidante que pode reagir com praticamente todas as classe de compostos orgânicos e inorgânicos.<sup>60</sup> Podem ocorrer em sistemas homogêneos com utilização de peróxido de hidrogênio associado a Ferro II (reagente de Fenton) ou com luz ultravioleta e através de ozonólise, em que o ozônio pode ser empregado em combinação com luz ultravioleta ( $\text{O}_3$  /UV), ou ainda com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_3$  / $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  / $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV) para aumentar a eficiência do processo.<sup>61,62</sup>

No caso de sistemas heterogêneos, o processo mais estudado (e, aparentemente, o mais viável economicamente) é o de fotocatalise, cuja possibilidade de aplicação à descontaminação foi reconhecida pela primeira vez em 1983, pela demonstração da total desmineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos. A fotocatalise se baseia na ativação de um semicondutor pela absorção de fótons com energia superior à energia do *bandgap*<sup>xiv</sup>, resultando na promoção de um elétron da banda de valência (BV)

---

<sup>xii</sup> Envolvem processos de transferência de fase (adsorção, *air-stripping*) e processos mecânicos (sedimentação, flutuação, flotação, centrifugação).

<sup>xiii</sup> O tratamento pode ser aeróbico e/ou anaeróbico.

<sup>xiv</sup> Região entre as bandas de valência e de condução que caracteriza um semicondutor.

para a banda de condução (BC), com geração de um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Estes buracos mostram potenciais bastante positivos (na faixa de +2,0 a +3,5 V) que são suficientes para gerar radicais  $\cdot\text{OH}$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais podem subsequêntemente oxidar o poluente orgânico.<sup>63</sup> Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais suficientemente negativos (entre 0 e 0,1 V) para reduzir o  $\text{O}_2$  adsorvido à ion superóxido.<sup>64,65</sup>

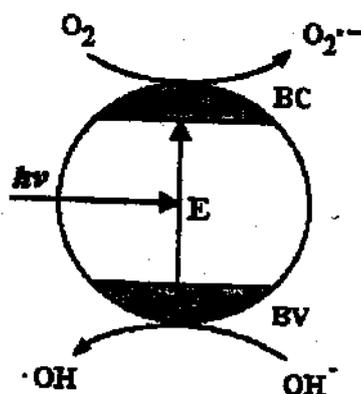


Figura 8. Esquema representativo da partícula de um semiconductor e geração de  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2\cdot^-$ .

O sucesso da degradação fotocatalisada no tratamento de águas residuais depende da quantidade de iluminação fornecida. A eficiência da degradação pode ser feita através da: a) modificação do catalisador, b) mudança das condições do processo, como o pH e concentração do semiconductor, c) utilização de oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , d) intensidade luminosa fornecida, entre outros.<sup>66</sup>

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos (haloalcanos, haloalcenos, fenóis, clorofenóis<sup>67</sup>, corantes<sup>68</sup> e surfactantes) é passível de destruição por fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ . Este semiconductor é o mais empregado em fotocatalise por ser o mais fotoativo, possuir custo baixo (relativo aos demais), não ser tóxico, ser insolúvel em água, fotoestável, possuir estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e possibilidade de ativação por luz solar.<sup>69</sup>

A mineralização de surfactantes aniônicos e catiônicos tem sido estudada na presença de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ <sup>69-80</sup>, sendo observado que a parte que contém o grupo fenila no surfactante dodecilbenzenossulfonato de sódio (DBS), por exemplo, é mais rapidamente degradada que a cadeia saturada. Na fotodegradação de DBS, o  $\text{O}_2$  é um ingrediente

---

essencial para que a completa mineralização do surfactante seja processada. A supressão da atividade superficial do DBS dá-se via dessulfonização ou via decomposição da porção aromática das moléculas do mesmo.<sup>73</sup> Apesar dos diversos estudos, o alto custo para a implantação destes sistemas em escala industrial ainda inviabiliza o processo.

## II. OBJETIVOS

---

“Lá estavam subterrânea e vista-do-sol que ao longe vê,  
batalha sanguinolenta e harmonia de manso olhar,  
belíssima e feia, rápida e demorada,  
infalível amorosa e, de negar pupilas, incerteza.”  
Empedocles de Agrigento. In: *Khatarmoi* (fragmento 122).

O dodecilbenzenosulfonato de sódio é o surfactante aniônico mais utilizado na formulação de produtos de limpeza. Apesar de biodegradável, a redução da concentração presente em águas residuais até limites aceitáveis leva de 10 até 30 dias para se processar. Acredita-se que o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas a degradação deste surfactante para que tempos de remoção mais baixos sejam alcançados possa trazer diversos benefícios sociais. Apesar dos surfactantes pertencerem a uma classe pequena e específica entre os diversos compostos orgânicos responsáveis pela poluição das águas, os princípios e técnicas utilizados para sua degradação são gerais e podem ser aplicados a outros problemas de poluentes.

Como mostrado anteriormente, crisotila apresenta diversas propriedades que fazem com que venha sendo usada como adsorvente e catalisador há muitos anos. Em estudo realizado anteriormente em nosso grupo de pesquisa, Giongo<sup>81</sup> verificou que o  $\text{TiO}_2$  suportado em crisotila apresenta atividade em reações de fotodegradação de DBS e o suporte do óxido sobre as fibras facilita a separação do meio reacional. O trabalho mostrou ainda, que o catalisador  $\text{TiO}_2$ /crisotila representa uma alternativa promissora para descontaminação de efluentes. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo que tratasse da redução da concentração de surfactantes de soluções aquosas utilizando apenas crisotila.

Diferentemente do  $\text{TiO}_2$ , crisotila não é um semicondutor. Contudo, estudo realizado por Zalma e colaboradores mostraram a possibilidade de radicais hidroxila serem gerados em sua superfície possibilitando o início do processo de degradação de compostos orgânicos.<sup>82</sup>

Desta forma, pretende-se:

1. Estudar as propriedades da crisotila quando em contato com soluções de dodecilbenzenosulfonato de sódio, a fim de ser utilizada na redução da concentração do surfactante em soluções aquosas.
2. Avaliar a atividade catalítica da crisotila neste processo e quais os parâmetros ótimos para uma maior quantidade de redução de DBS.
3. A partir da determinação do teor de redução do surfactante, estimar os limites de aplicação do sistema crisotila/DBS.

### III. EXPERIMENTAL

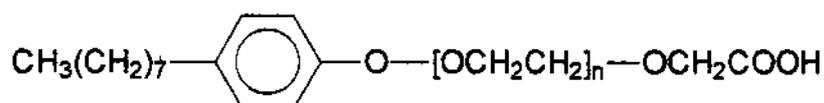
---

“Suelen los príncipes entregarse a las artes de la destilación, y, si bien es noble divertimento, en que se descubren notables efectos y secretos de la naturaleza, conviene tenerlos muy lejos dellas, porque fácilmente la curiosidad pasa a la alquimia, y se tizna en ella la codicia, procurando fijar el azogue y hacer plata y oro, en que se consume el tiempo vanamente, con desprecio de todos, y se gastan las riquezas presentes por las futuras, dudosas i inciertas. (...)”

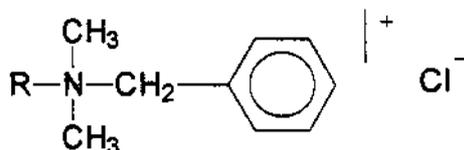
Diego Saavedra Fajardo. In: *Idea de un Príncipe político-cristiano*.

### III.1 MATERIAIS

- Crisotila natural brasileira proveniente da mina de Cana Brava (Minaçu-GO), cedida pela SAMA Mineração de Amianto Ltda. As fibras utilizadas foram do tipo 5, subgrupo R, classificadas de acordo com o padrão de classificação canadense e baseado em ensaio granulométrico realizado em uma máquina denominada *Quebec Standard Testing Machine*. Neste ensaio, 453,6 g (16 onças) de crisotila seca são adicionadas a uma peneira de meia polegada, a qual é sobreposta à duas outras peneiras de 4 e 10  $\mu\text{m}$  (nesta 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 5R a retenção é de 283,5 e 170,1 g de fibras na peneira de 10  $\mu\text{m}$  e no fundo, respectivamente.<sup>83</sup> A classificação do amianto crisotila brasileiro é apresentada no Anexo 3.
- Ácido dodecilbenzeno sulfônico (lote de 04/09/97), com teor de ácido sulfônico igual a 98% m/m, densidade de 0,98 g/mL, cedido pela Gessy Lever. O dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) foi obtido pela neutralização de uma alíquota de ácido (50,0 mL diluídos em 100 mL de água destilada) com adição lenta de hidróxido de sódio 0,5 mol/L, utilizando-se bureta, até pH neutro (controlado por pHmetro).
- Surfactante não iônico octil-fenoxi polietoxi-etanol de nome comercial TRITON X-45, [Sigma, 9002-93-1]



- Surfactante catiônico cloreto de alquil dimetil benzil amônio, de nome comercial HERQUAT 3500 (50%) [Helga Indústria Química]<sup>xv</sup>



<sup>xv</sup> O grupo R no surfactante HERQUAT 3500 corresponde a uma mistura de cadeias alifáticas, na composição de 50% $\text{C}_{14}$ , 40% $\text{C}_{12}$  e 10% $\text{C}_{16}$ .

## III.2 MÉTODOS

### III.2.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA CRISOTILA

A crisotila tal qual recebida apresenta coloração acinzentada e pó de rocha e de fibra em sua superfície, representando aproximadamente 38% de sua massa bruta.<sup>21</sup> Para que a crisotila pudesse ser utilizada nos experimentos foi lavada previamente e jateada com água (em abundância) sobre peneira *Tyler* 250 mesh, para remoção do pó de pedra e para abertura das fibras (desfibrilamento), segundo procedimento descrito em patente.<sup>24</sup> Observa-se que a crisotila utilizada foi apenas jateada, não sendo utilizado o procedimento de ativação que envolve sonicação da suspensão de crisotila em tampão ácido acético/acetato de sódio. Após a lavagem, a crisotila foi transferida para vidro de relógio e levada à estufa (100 °C) por 24 horas para secagem. Após este processo as fibras apresentaram coloração branca e área superficial de 15,9 m<sup>2</sup>/g obtida por adsorção de N<sub>2</sub> (método de B.E.T.) em aparelho MICROMERITICS, modelo Flow Sorb II-300.

A análise do difratograma de raios X da crisotila (em aparelho SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação  $\alpha$  de cobre, voltagem de 40kv e corrente de 30 mA, ângulo de varredura  $2\theta$  entre 5 e 50°) apresentou picos característicos apenas de serpentinas, caracterizando o amianto utilizado como crisotila.<sup>8</sup>

Foi realizada análise das fibras através de microscopia eletrônica de transmissão em aparelho PHILIPS modelo CM200, operando a 200 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LME/IF/USP) por Flávia Maria Cassiola. Uma gota da amostra dispersa em água foi depositada e seca sobre uma tela de cobre (300 mesh) e recoberta por um filme de parafólio reforçado por evaporação de carbono. Observa-se pela micrografia (Figura 9) o perfil circular das fibrilas e sua uniformidade, sendo que o interior delas pode ser oco ou estar preenchido por material amorfo de composição semelhante ao das fibrilas. A análise por dispersão de energia (EDS) indicou a presença majoritária de magnésio e silício e pequena porcentagem de ferro (Figura 10).

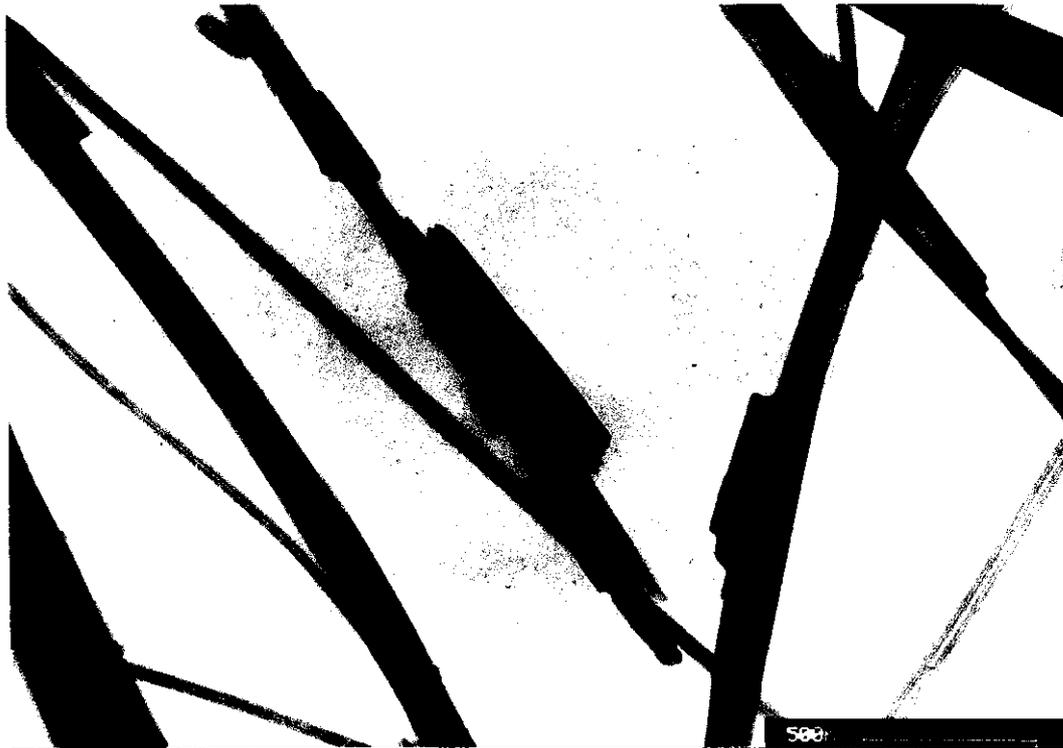


Figura 9. Micrografia eletrônica de transmissão de crisotila jateada. (FMC – LME/IF/USP)

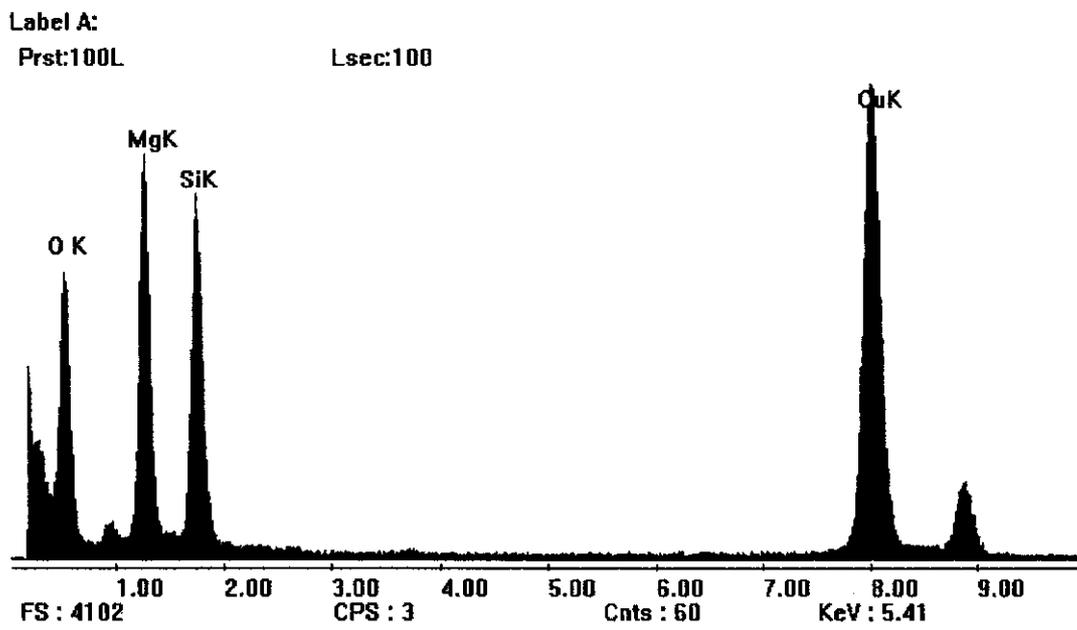


Figura 10. Espectro de perda de energia dispersiva (EDS) da crisotila jateada.

### III.2.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Toda a vidraria utilizada na parte experimental foi previamente lavada com solução sulfonítrica para remoção do surfactante residual presente (proveniente de lavagens prévias com detergente) que pudesse interferir nos resultados.

Os ensaios de degradação foram realizados em béqueres (600 mL e 1000 mL), utilizando-se 250 mL de solução de surfactante (medidos em proveta), diluída a partir de uma solução estoque de DBS de concentração  $61,7 \times 10^{-3}$  mol/L. Para a escolha da faixa de concentração ( $0,12$  a  $3,10 \times 10^{-3}$  mol/L), levou-se em conta resultados prévios obtidos por Giongo<sup>81</sup> (para valor mínimo) e a concentração micelar crítica do DBS, que a  $30$  °C é de  $1,59 \times 10^{-3}$  mol/L.

O monitoramento das reações de degradação de DBS com crisotila foi feito em espectrofotômetro UV-vis *Hewlett Packard*, modelo 8452 A, medindo-se as alterações da banda a 224 nm relativa à porção aromática da molécula de surfactante (Figura 11), utilizando-se como referência água destilada. As medidas foram feitas em cubeta de quartzo. No caso da utilização de solução de DBS com concentração superior a  $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L (absorbância maior que 1,8), as alíquotas foram diluídas na razão 1:25 v/v em balão volumétrico, empregando-se pipeta volumétrica automática. Desta forma, as concentrações lidas no espectrofotômetro encontraram-se sempre abaixo da C.M.C., não implicando na formação de micelas no meio.

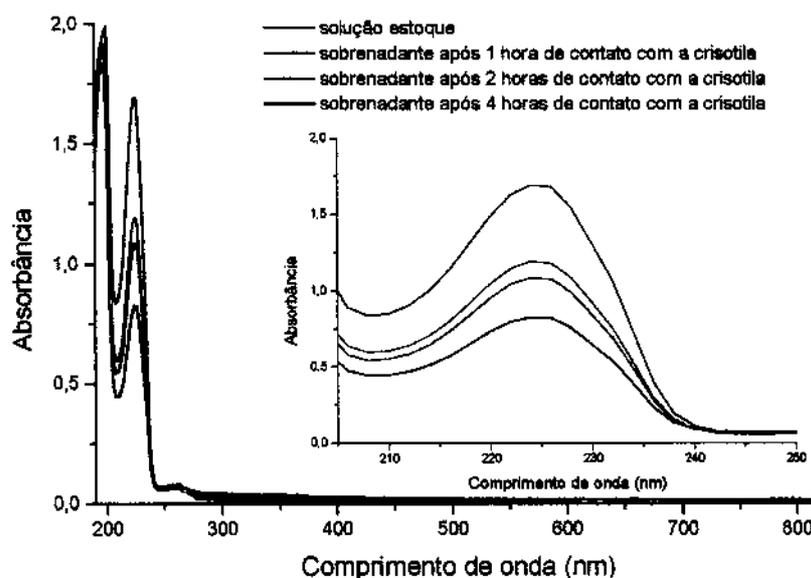


Figura 11. Espectros de absorção de dodecilbenzenosulfonato de sódio ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) no ultravioleta, para a solução estoque e para soluções que foram deixadas em contato com crisotila por 1, 2 e 4 horas. No detalhe é apresentado espectro na região de 200 a 250 nm.

As alíquotas coletadas, por apresentarem crisotila em suspensão, foram previamente centrifugadas a 2500 rpm, por 10 minutos, e o sobrenadante medido no espectrofotômetro.

Os valores de concentração de DBS foram obtidos através de uma curva de calibração (curva analítica) construída a partir das medidas de absorbância no espectrofotômetro (Figura 12). Foram utilizadas soluções de DBS com concentrações na faixa de  $0,15 \times 10^{-3}$  a  $3,2 \times 10^{-3}$  mol/L, diluídas a partir da solução estoque. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,9962.

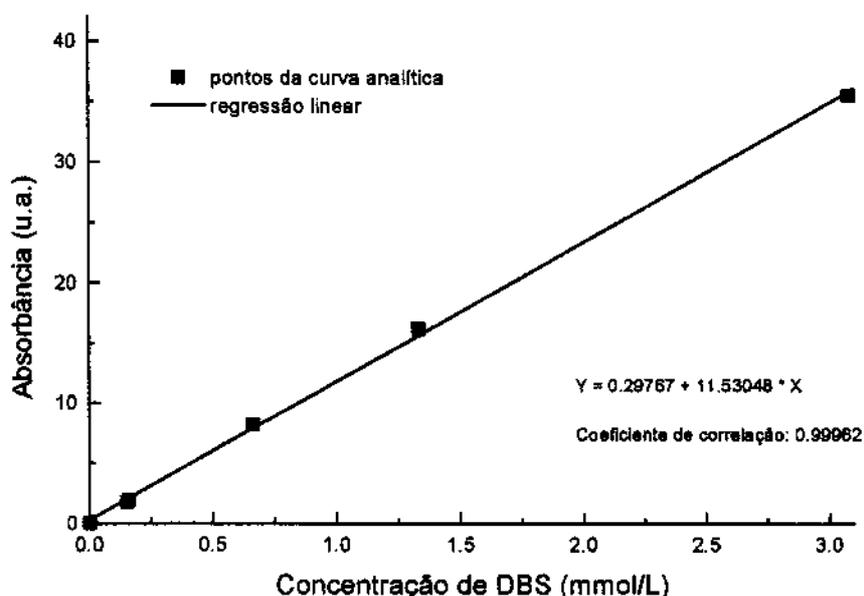


Figura 12. Gráfico de absorvância em função da concentração, referente à curva analítica obtida para o dodecilbenzenosulfonato de sódio.

Foram também acompanhados sistemas contendo apenas água e crisotila, denominados controle, simultaneamente a todos os experimentos de degradação e nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente. Os controles indicaram uma absorvância de cerca de  $10 \pm 2\%$ , na região do UV-visível. Ressalta-se que os resultados apresentados neste trabalho, referentes aos ensaios de degradação, correspondem aos valores medidos. A absorvância observada para os controles não foi subtraída dos valores de absorvância lidos para os sistemas contendo crisotila e surfactante.

Nos ensaios em que se utilizou aeração externa, o ar foi obtido com bombas de aquário domésticos (borbulhadores) e introduzido no sistema através de mangueira de silicone contendo uma pedra porosa ("quebra-bolha") na extremidade. A vazão fornecida é da ordem de 40 mL/s, por saída de ar.

No caso dos ensaios em que houve formação excessiva de espuma, borrifou-se álcool etílico comercial para rompimento das bolhas. Para constatar que a utilização do álcool como agente anti-espumante não afeta o desempenho das reações, foram feitos controles de água, e água com crisotila, aos quais o álcool foi borrifado nas mesmas condições dos experimentos de degradação.

Os experimentos com radiação de luz ultravioleta foram realizados em dias de sol do mês de Janeiro, em Campinas (SP), entre as 10:00 e 16:00 horas. A leitura de fluxo de radiação forneceu valores entre 2,20 e 2,50 mW/cm<sup>2</sup> a 365 nm (medidos em radiômetro VLX). Os experimentos sem radiação ultravioleta foram realizados em bancada de laboratório.

### III.2.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO

#### *III.2.3.1 Planejamento Fatorial*

O planejamento fatorial é um método do tipo simultâneo, cujas variáveis de interesse que apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas (chamadas de fatores) e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores, os níveis. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados.<sup>85</sup>

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por  $b^a$ , onde  $a$  é o número de fatores e  $b$  é o número de níveis escolhidos. Supondo-se um planejamento fatorial de três fatores com dois níveis, este pode ser indicado como sendo  $2^3$ , o que já sugere que o número de experimentos diferentes a serem realizados é 8.

Em geral, os planejamentos fatoriais com dois níveis são os mais comuns, por envolverem a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que quanto menor for o número de níveis, menor a possibilidade de se explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto, podemos observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.<sup>86</sup>

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados.<sup>87,88</sup>

A partir de resultados obtidos em ensaios exploratórios, decidiu-se otimizar alguns parâmetros da reação como a) massa de crisotila; b) quantidade de ar fornecido ao meio reacional; c) concentração inicial de surfactante; d) tempo; e) temperatura de reação. Pretendeu-se com isto a confirmação de resultados exploratórios obtidos anteriormente e definição do melhor sistema a ser empregado. Para tanto, desenvolveu-se um planejamento fatorial do tipo  $2^5$  – cinco fatores em dois níveis.

Inicialmente, optou-se por valores de níveis alto (+) e baixo (-) para cada uma das variáveis. Após a realização dos 32 ensaios do planejamento fatorial, decidiu-se modificar o nível mínimo para os fatores quantidade de ar (passando a ser ZERO) e tempo de reação (passando a ser 1 hora), para que, efetivamente, a influência destes pudesse ser verificada. Desta forma, com a adição de mais um nível para os fatores quantidade de ar e tempo de reação o total de experimentos foi 72. Os valores dos níveis estudados para cada um dos fatores podem ser visualizados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Descrição dos níveis alto (+) e baixo (-) empregados para cada um dos fatores do planejamento fatorial da reação de degradação de DBS com crisotila. Para os fatores quantidade de ar e tempo de reação foi utilizado um terceiro nível.

Fator	Nível		
	-	0	+
A – massa de crisotila	1,0 g		4,0 g
B – Vazão de ar	ZERO	40 mL/s	120 mL/s
C – Concentração de DBS	$0,15 \times 10^{-3}$ mol/L		$3,01 \times 10^{-3}$ mol/L
D – tempo de reação	1 hora	2 horas	4 horas
E – Temperatura da reação	25 °C		40 °C

Alguns cuidados foram observados para que se obtivesse o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Todos os ensaios foram feitos de forma e em ordem aleatória, afim de se evitar distorções estatísticas que pudessem comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas. Foram também realizadas replicatas<sup>xvi</sup> dos ensaios para estimativa do erro experimental.

<sup>xvi</sup> As replicatas devem ser repetições autênticas, em que todas as etapas do procedimento, incluindo as mais elementares, são idênticas.

### III.2.3.2 Análise dos efeitos principais e de interações

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+) e podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

**Efeito principal** é aquele causado no sistema químico por uma das variáveis quando seus níveis passam de um valor para outro. O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis. Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$\text{Efeito Principal} = 2(\sum y^+ - \sum y^-) / b^a$$

onde:  $y$  corresponde a média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo e  $b^a$  corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

**Efeito de interação** é o causado no sistema em estudo pela interação de variáveis. Podem ser de segunda, terceira ou de ordem superior, de acordo com o número de fatores considerados na otimização.

Para os *efeitos secundários de interação* (ou de 2ª ordem), o efeito é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da variável 1 em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) da variável 2. Podemos escrever, de modo análogo, que o efeito de interação entre duas variáveis será dado por:

$$\text{Interação de 2ª ordem} = 2[(\sum y^{++} + \sum y^{-}) - (\sum y^{-+} + \sum y^{+-})] / b^a$$

Para o Efeito Trifatorial (ou de 3ª ordem), a interação entre fatores pode ser definida como sendo:

$$\text{Interação de 3ª ordem} = \frac{2[(y^{+++} + y^{-+-} + y^{--+} + y^{+++}) - (y^{---} + y^{+-+} + y^{+--} + y^{+++})]}{b^a}$$

Notar que o primeiro somatório entre parênteses corresponde à soma dos valores médios, cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais resultam em um valor positivo para a interação entre os três fatores estudados. Por sua vez, o segundo

somatório dos termos entre parêntesis correspondem aos valores cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais são negativos.

#### Cálculo do desvio padrão para os efeitos

Pode-se demonstrar que, para um fatorial do tipo  $2^a$ , a estimativa da variância dos efeitos pode ser dada por:

$$S_e^2 = \frac{1}{n2^{a-2}} S^2$$

onde:  $n$  corresponde ao número de replicatas de cada conjunto,  $a$  é o número de fatores e  $S^2$  é a estimativa amostral da variância da população.

Assumindo-se que existem  $n$  replicatas para cada um dos  $2^a$  experimentos do planejamento, e se  $y_{i1}, y_{i2}, y_{i3}, \dots, y_{in}$  são observações do  $i$ -ésimo experimento, pode-se então dizer que

$$S_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

é uma estimativa da variância para o  $i$ -ésimo experimento, onde  $i = 1, 2, 3, \dots, 2^a$  e  $\bar{y}_i$  a respectiva média.

Combinando-se as estimativas dos  $2^a$  experimentos, tem-se a estimativa da variância total:

$$S^2 = \frac{1}{2^a(n-1)} \sum_{i=1}^{2^a} \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Considerando-se então que  $S^2$  é uma boa estimativa da variância populacional  $\sigma^2$ , pode-se escrever que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{n2^{a-2}} S^2}$$

Desta forma, a interpretação dos resultados obtidos é feita pela análise dos valores dos efeitos (principal e de interação) e considerando-se o desvio padrão destes efeitos. Observar que o planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto.

### III.2.3.3 Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) é um método matemático usado para reduzir o número de variáveis da matriz original dos dados, tendo como vantagem a possibilidade de visualizar a distribuição espacial das amostras, influenciada pelas variáveis originais, em gráficos bi e tridimensionais. Para efetuar tal redução, sem perda de informações, a matriz original passa a ser representada por novas variáveis, agora ortogonais entre si e direcionadas em função da distribuição espacial dos dados.<sup>89</sup>

As novas variáveis são chamadas de componentes principais. A primeira componente principal (CP1) é aquela situada na direção de maior variação dos dados. A segunda (CP2) é ortogonal à primeira e em uma direção que lhe permita descrever a maior variação nos dados, assim sucessivamente. A representação através das componentes principais é conseguida com uma mudança de bases, isto é, da matriz representada pelas componentes principais, feita por meio de uma transformação linear, que em termos matriciais é dado por:

$$X P = T$$

onde X é a matriz de dados, T a matriz contendo as coordenadas na nova base e P é a matriz de transformação linear entre as bases.<sup>90</sup>

A vantagem da análise de componentes principais é a eliminação de grande parte dos ruídos experimentais, uma vez que estes constituem uma população de erros aleatórios, ou seja, não estão correlacionados com as informações contidas na matriz de dados. Devido a esta falta de correlação, um número maior de componentes principais é necessário para representar a matriz de dados. No caso da variação em uma das direções (por exemplo CP3) ser muito menor em relação à outra (por exemplo CP2), ou ainda no caso desta variação ser aleatória, pode-se considerá-la como um ruído experimental e, neste caso, a matriz de dados pode ser representada apenas por suas componentes principais CP1 e CP2.

A análise de componentes principais permitiu a visualização (além da análise exploratória) mediante a representação gráfica dos resultados do planejamento fatorial em grupos distintos. Para tanto, foi utilizada uma faixa do espectro de ultravioleta (190 a 820 nm), ao invés do valor único de máxima absorbância, o que forneceu uma análise mais apurada dos resultados obtidos.

Inicialmente, procedeu-se a análise dos dados para determinação do número de componentes principais necessárias para melhor definição do sistema. Escolheram-se 10 (dez) componentes principais, ou eixos, para o cálculo. O estudo realizado forneceu o percentual de contribuição de cada uma das componentes principais para o total de 72 ensaios realizados. Observou-se que, para a análise, a utilização das duas primeiras componentes, cuja soma do percentual de contribuição foi superior a 99%, é suficiente para representar o sistema estudado, ou seja, pode ser descrito como um gráfico bidimensional com apenas dois eixos, CP1 e CP2.

### III.2.4 CONSTATAÇÃO DA CATALISE

#### *III.2.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$ RMN)*

Alíquotas independentes (200,0 mL) de surfactante puro, solução sobrenadante de crisotila com água (após 4 horas de contato, com aeração) e crisotila com surfactante ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L, após 4 horas de contato, com aeração) foram secas em estufa a 40 °C, por 28 dias. O material sólido depositado no fundo dos recipientes foi cuidadosamente raspado com espátula de teflon, a fim de que não houvesse interferência do vidro. Parte deste material foi triturado finamente em almofariz juntamente com brometo de potássio (KBr) até homogeneização. A mistura foi prensada, e o espectro no infravermelho da pastilha foi obtido em Espectrofotômetro FT-IR *Perkin Elmer*, modelo 16PC, utilizando-se programa *Spectrum*.

Outra parte do material obtido pela secagem em estufa foi redissolvida em água deuterada e analisada em Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) *VARIAN*, modelo Gemini 2000.

#### *III.2.4.2 Experimentos de adsorção e dessorção de DBS sobre crisotila*

Uma solução (250,0 mL) de DBS de concentração conhecida foi adicionada a um béquer contendo 4,0 g de crisotila e foi agitada com bagueta. Após 24 h, uma alíquota do sobrenadante foi analisada por espectroscopia no UV. A crisotila contida no béquer foi removida através de filtração, prensada na própria peneira e devolvida ao béquer, sendo

a solução de surfactante descartada. Foram então adicionados 250,0 mL de água destilada, sendo a suspensão agitada com bagueta de vidro para homogeneização. Passadas 24 horas, uma nova alíquota foi coletada e o sobrenadante analisado, sendo a crisotila retirada da solução por filtração e, após prensagem em peneira, colocada em béquer com novos 250,0 mL de água destilada. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes.

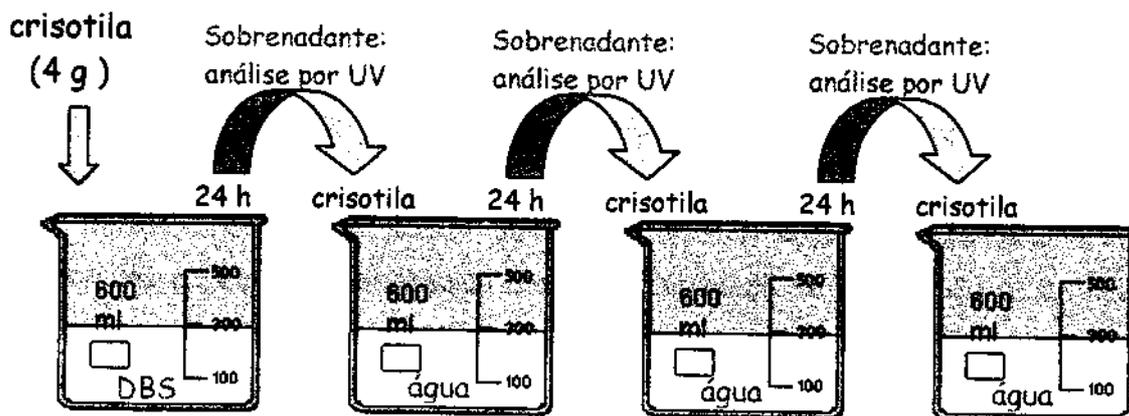


Figura 13. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de adsorção e dessorção de surfactante.

Em todos os casos as suspensões foram mantidas em repouso, sendo agitadas periodicamente. Para alguns experimentos foi utilizada aeração externa, obtida com borbulhadores de aquário, como descrito em III.2.2.

O experimento foi realizado com concentrações iniciais de surfactante iguais a  $0,16 \times 10^{-3}$  e  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L.

Para efeito de comparação, utilizou-se algodão, previamente lavado e seco (como descrito para a crisotila em III.2.1), em experimentos similares de adsorção e dessorção. Foram utilizados 4,0 g de algodão para 250,0 mL de solução  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L de surfactante. A massa de algodão foi escolhida em função da massa de crisotila utilizada nos outros experimentos.

#### III.2.4.3 Reações conduzidas com agitação mecânica

Crisotila (4,0 g) foi adicionada a um erlenmaier contendo 250,0 mL de solução  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L de DBS e o sistema foi agitado mecanicamente em placa de agitação, sendo retiradas alíquotas após 1, 2, 4 e 24 horas de reação. Foi preparado também um

controle contendo apenas surfactante (sem crisotila) com concentração igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L (250,0 mL), nas mesmas condições.

#### *III.2.4.4 Reações conduzidas na ausência de oxigênio*

A um erlenmaier com tampa de vidro esmerilhado, contendo um determinado volume (~ 300 mL) de água destilada (previamente pesado), foi adicionada uma amostra de crisotila (4,0 g). O erlenmaier foi então aquecido até a ebulição da água por 15 minutos, sendo imediatamente tampado e deixado em repouso. Após ter esfriado, o erlenmaier foi novamente pesado e o volume de água restante determinado por diferença (em massa). O frasco de vidro foi então aberto dentro de uma câmara de luvas (*glove bag*) sob atmosfera de argônio, ao qual foi adicionado um determinado volume da solução estoque de surfactante (previamente borbulhada por 4 horas com argônio), a fim de se obter uma concentração da ordem de  $3 \times 10^{-3}$  mol/L de DBS dentro do erlenmaier.

O sistema foi agitado mecanicamente, em placa de agitação, sendo mantido tampado durante todo o tempo da reação. Foram realizados experimentos para 4, 16 e 24 horas, sendo que, nos dois primeiros casos, após o erlenmaier ter sido aberto para retirada da alíquota, manteve-se a agitação para o sistema, agora destampado, até que se completassem 24 horas, quando uma nova alíquota foi retirada e analisada. Acompanhou-se também o comportamento de um controle contendo apenas surfactante (sem crisotila) com concentração igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L (250,0 mL), o qual foi previamente borbulhado com argônio por 24 horas, tampado e deixado agitando por 24 horas tampado, retirando-se então uma alíquota para análise por espectroscopia no ultravioleta.

#### *III.2.4.5 Medida do volume de gás despreendido*

Crisotila (4,0 g) foi colocada em um béquer contendo DBS (250,0 mL) de concentração  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e o sistema foi deixado em contato por 4 horas com aeração externa. Após este tempo, a crisotila foi removida por filtração, transferida para um vidro de relógio e seca sobre papel, para remoção do excesso de água. A um balão de fundo redondo (25,0 mL) contendo 15,0 mL de HCl concentrado fumegante foi adicionada água destilada lentamente e uma amostra da crisotila previamente reagida (0,500 g). O balão foi preenchido em sua totalidade com água, sendo tampado com uma rolha de borracha contendo um furo pequeno.

O balão foi emborcado em um béquer de 600 mL contendo água destilada, como mostrado na Figura 14. Deixou-se o sistema em repouso por 30 minutos, ao final dos quais o volume de gás desprendido foi coletado em seringa (1,00 mL) utilizando-se uma agulha longa previamente preenchida com água. Para controle, a mesma rota experimental foi realizada empregando-se crisotila apenas jateada.

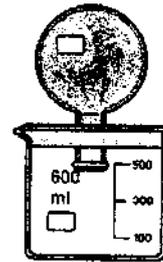


Figura 14. Representação da montagem experimental para determinação da liberação de gás.

### III.2.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA

#### III.2.5.1 Reutilização de crisotila

Verificou-se o comportamento do sistema contendo crisotila frente a reaproveitamentos sucessivos na reação de degradação de surfactante. Para tanto, uma amostra de crisotila (4,0 g) foi adicionada a uma solução de DBS (250,0 mL), sendo retirada por filtração (prensada na própria peneira) após duas horas e o sobrenadante analisado por absorção no ultravioleta. Esta mesma amostra de crisotila (sem ter sido lavada) foi então adicionada a uma nova solução de DBS (250,0 mL), sendo que para cálculo da concentração inicial de surfactante desta segunda solução de surfactante, retirou-se uma alíquota da solução imediatamente após a crisotila ter sido adicionada e agitada. Desta forma evitou-se o erro decorrente à diluição por parte da solução previamente adsorvida nas fibras. Este procedimento foi repetido por mais três vezes.

O experimento foi realizado para duas concentrações diferentes de surfactante:  $0,16 \times 10^{-3}$  e  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L, com aeração externa e sem radiação ultravioleta direta.

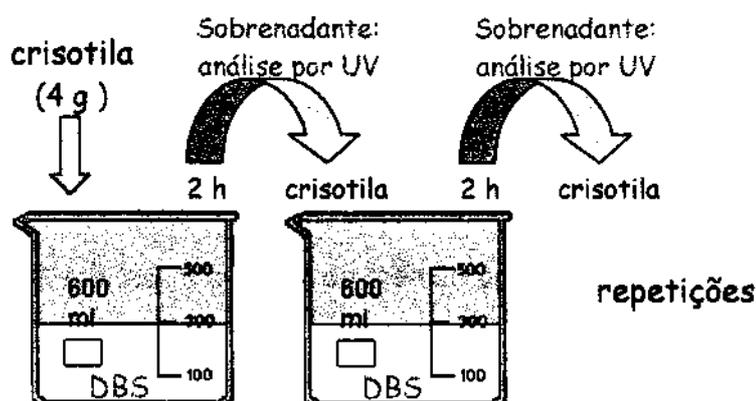


Figura 15. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de reaproveito sucessivo de crisotila na degradação de DBS.

### III.2.5.2 Ensaio de simulação de pratos teóricos

Soluções de surfactante foram colocadas em contato com crisotila (4,0 g), com aeração externa e sem radiação ultravioleta. Após duas horas as soluções foram filtradas, o sobrenadante recolhido e colocado em um novo béquer contendo crisotila sem uso (4,0 g). Este procedimento foi repetido por quatro vezes (estágios) para a solução  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L e três vezes para a solução  $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L. Em todos os ensaios foram utilizados 250 mL de solução de surfactante.

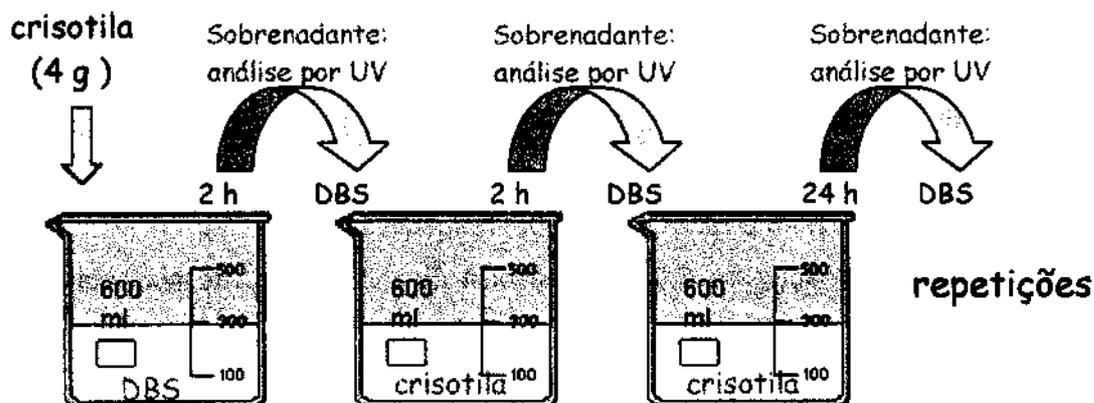


Figura 16. Esquema representativo do procedimento experimental utilizado nos ensaios de simulação de pratos teóricos.

### III.2.5.3 Cálculo do Número de Turnover

A eficiência de um catalisador pode ser medida pelo cálculo do número de *turnover* (NT), que é dado pela equação<sup>81</sup> :

$$NT = \frac{\text{moles de produto formado}}{\text{moles de catalisador}}$$

Um catalisador apresenta número de *turnover* maior que 1 (um). Caso contrário, a reação é estequiométrica, não catalítica.

Para o cálculo do número de moles de catalisador (crisotila), baseou-se em Zalma e colaboradores<sup>82</sup> que demonstraram que a quantidade de radicais hidroxila (OH•) formados pela redução de oxigênio sobre a superfície da crisotila é uma função dos sítios superficiais doadores de elétrons e é da ordem de  $10^{17}$  OH•/g (3,4% dos sítios ativos básicos).

### III.2.5.4 Uso de crisotila com outras classes de surfactantes

Avaliou-se o comportamento da crisotila frente a outras classes de surfactantes. Foram utilizados os surfactantes não iônico octil-fenoxi polietoxi-etanol de nome comercial TRITON X-45, e o surfactante catiônico cloreto de alquil dimetil benzil amônio, de nome comercial HERQUAT 3500 (50%) cujas fórmulas são apresentadas na descrição dos materiais deste capítulo.

Em ambos os casos, obteve-se uma curva analítica de absorbância em função da concentração dos surfactantes (entre 5 e 100 ppm), como mostrado nas Figura 17 e Figura 18 (página seguinte). Os picos de absorbância foram lidos em 224 e 208 nm para os surfactantes TRITON X-45 e HERQUAT 3500, respectivamente.

Procedeu-se a reação de 4,0 g de crisotila com 250,0 mL do surfactante com concentração 50 ppm, sem luz solar e com aeração externa (40 mL/s) por 4 horas. O mesmo procedimento foi realizado para sistemas sem aeração.

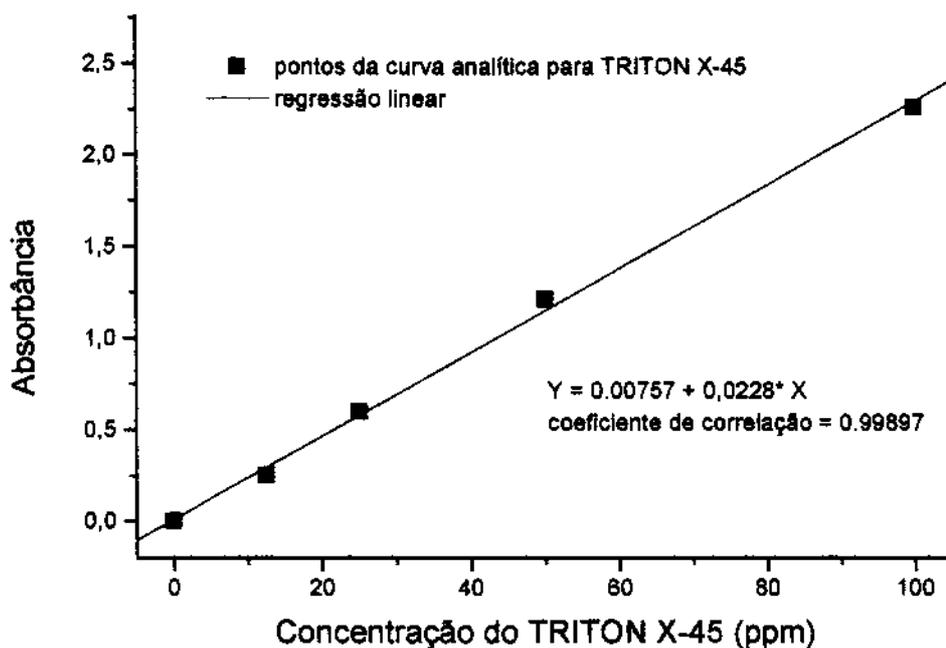


Figura 17. Gráfico de absorvância (a 224 nm) em função da concentração para a curva analítica obtida para o surfactante não iônico TRITON X-45.

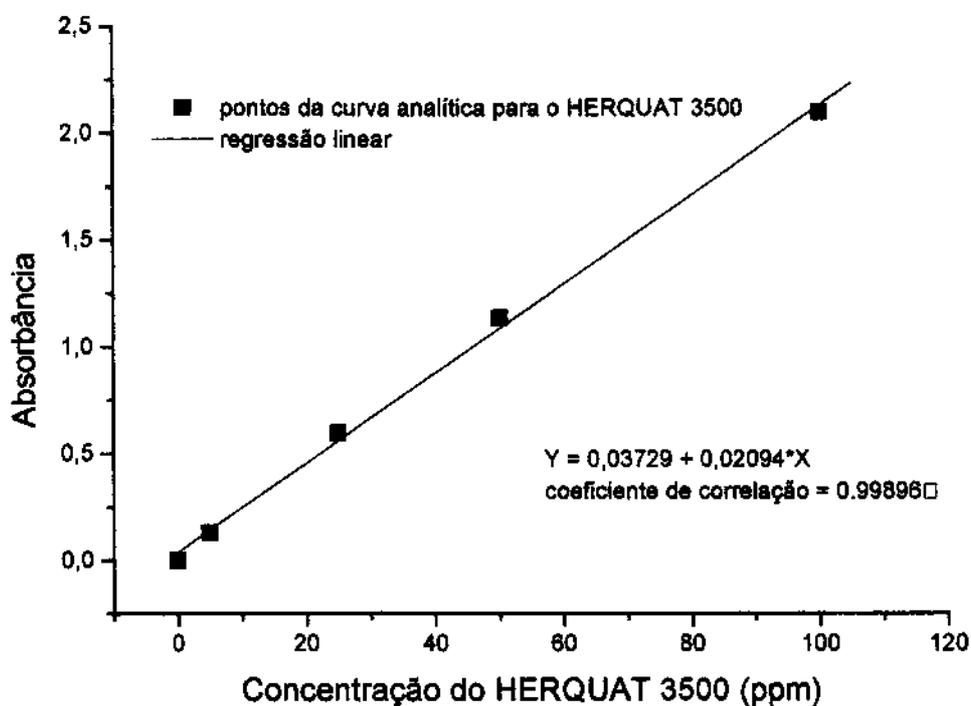


Figura 18. Gráfico de absorvância (a 208 nm) em função da concentração para a curva analítica obtida para o surfactante catiônico HERQUAT 3500.

### III.2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

#### III.2.6.1 Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS)

A Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS) mostra-se como uma técnica eficiente, simples e sensível para a análise de compostos orgânicos voláteis em matrizes de água e ar. A técnica MIMS baseia-se na passagem seletiva do analito através de uma membrana semipermeável de silicone<sup>xvii</sup>, o qual é então analisado e quantificado por espectrometria de massas. Os compostos com maior permeabilidade são, normalmente, os que possuem baixa polaridade e peso molecular.

A sonda utilizada é localizada junto à fonte de ionização do espectrômetro de massas (Figura 19), permitindo a inserção direta da amostra, o que elimina etapas preliminares de extração ou pré-concentração. A alta sensibilidade da técnica (que permite a análise até limites de detecção na faixa de ppb) e os tempos de resposta curtos viabilizam-na para monitoramentos diretos em linha (*on line*).<sup>92</sup>

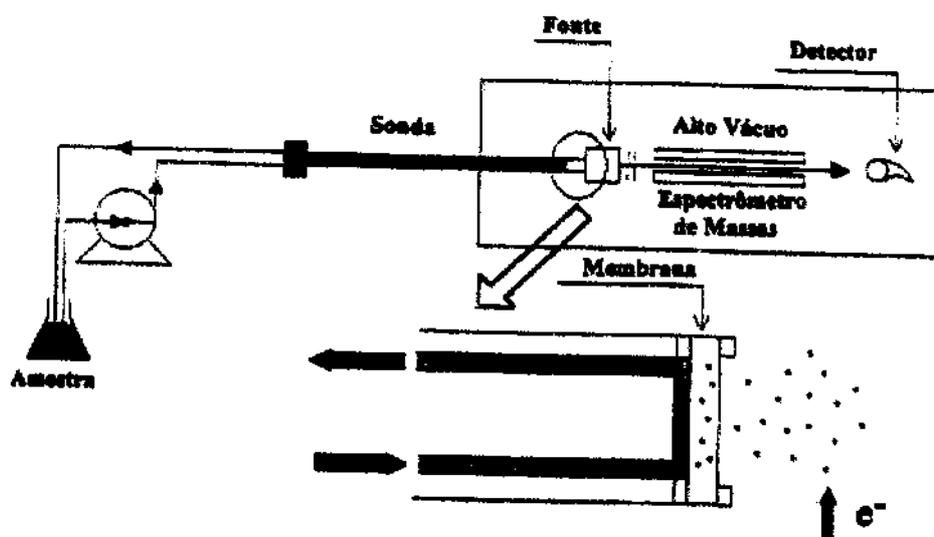


Figura 19. Representação esquemática do equipamento utilizado, em que é mostrada a sonda de membrana, a circulação da amostra e o acoplamento à fonte de ionização de um espectrômetro de massas.

Na Figura 20 está apresentada esquematicamente a sonda utilizada, cujo corpo é confeccionado com tubo de aço inox de  $\frac{1}{2}$ " (diâmetro) e 40 cm de comprimento. A circulação interna da amostra ocorre no interior de dois tubos de aço inox de  $\frac{1}{24}$ ", na

<sup>xvii</sup> É a membrana mais utilizada, na qual compostos orgânicos apresentam permeabilidade relativamente alta em comparação com a água.

extremidade dos quais é posicionada a membrana de silicone [Silastic, Medical-Grade Tubing da Dow Corning, com  $\phi$  interno de 0,025" e  $\phi$  externo de 0,047"].

A sonda foi conectada a um Espectrômetro de Massas Monoquadrupolar Extrel. Os compostos foram ionizados na fonte através de ionização de por elétrons (EI).

Foram montados três sistemas distintos contendo crisotila (4,0 g) e (a) água (250,0 mL), usado como controle; (b) solução de surfactante (250,0 mL) com concentração de  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L e (c) solução de surfactante (250,0 mL) com concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L. Em todos os casos as reações foram conduzidas com aeração externa (fluxo de 40 mL/min), à temperatura ambiente (23 °C) e sem radiação de luz ultravioleta (luz solar). As medidas foram realizadas *on line*, com início de monitoramento em tempo zero de reação. A circulação da amostra foi realizada através de uma bomba peristáltica de oito roliamentos com um fluxo em torno de 3mL/min.

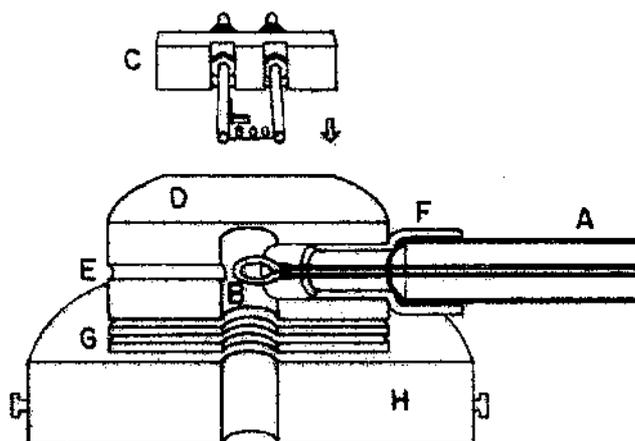


Figura 20. Representação esquemática da sonda de membrana, onde (a) corpo da sonda; (b) membrana; (c) filamento de tungstênio; (d) fonte; (e) entrada de gás para ionização química (CI); (f) cerâmica de vedação; (g) lentes e (h) bloco.

Em um primeiro experimento, foram obtidos espectros de massas (faixa de varredura de  $m/z$  35 a 400) para todos os sistemas. Os espectros de massas foram obtidos a cada 20 segundos para se averiguar quais compostos estariam presentes no sistema estudado.

Em seguida, utilizando-se o modo de varredura SIM (monitoramento seletivo de íons) fez o monitoramento dos íons de  $m/z$  40 (referente ao argônio – controle) e 44 (dióxido de carbono) em função do tempo, o que permitiu um acompanhamento cinético da reação. Os três sistemas foram monitorados por 2 horas, ao final das quais foi

adicionado HCl diluído até pH 2,5, acompanhando-se o desprendimento de gás carbônico por mais 1 hora.

Para a determinação da concentração de  $\text{CO}_2$  desprendido, foi obtida uma curva analítica a partir de massas conhecidas de  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (p.a.) e  $\text{MgCO}_3$  (comercial) as quais foram adicionadas em solução 1% de ácido clorídrico (preparada a partir do ácido concentrado). Os valores de intensidade obtidos foram plotados com relação ao número de moles teórico desprendido da reação dos carbonatos em meio ácido, como mostrado na Figura 21.

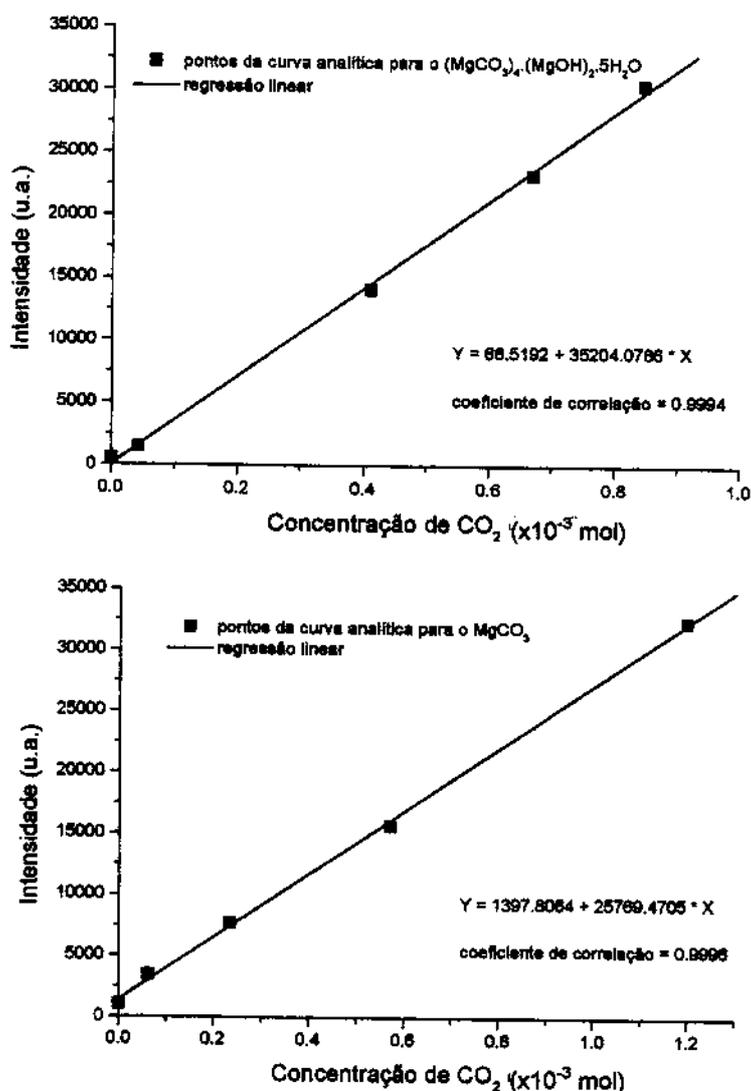


Figura 21. Gráficos de intensidade medida em espectrômetro de massas em função da concentração de  $\text{CO}_2$  liberado pela adição de  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (acima) e  $\text{MgCO}_3$  (abaixo) em solução de ácido clorídrico (pH 2,5).

Outra série de experimentos foi realizada partindo-se das soluções de DBS com pH 13,5 (pela adição de solução de NaOH), com o intuito de se manter o dióxido de carbono formado durante o processo na forma de carbonato e bicarbonato na solução. Novamente as reações foram conduzidas por 2 horas, ao final das quais foi adicionado HCl às soluções até pH 2,5. Para comparação realizou-se um experimento em que a reação foi conduzida com agitação mecânica ao invés de aeração externa. A concentração inicial de DBS foi de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L (250 mL) para 4,0 g de crisotila, nas mesmas condições descritas anteriormente.

Como controle foram monitorados, além do sistema contendo água e crisotila, sistemas contendo apenas água e apenas DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L), todos com pH inicial 13,5, monitorados por 2 horas, ao final das quais o meio foi acidificado a pH 2,5.

## IV. RESULTADOS

---

**"Um dos princípios de nossa filosofia, Bruto, é que nem tudo que vemos  
ou experimentamos revela-se ao cabo verdadeiro."**

Palavras de Cássio por discurso de Plutarco. In: *Vidas Paralelas*.

## IV.1 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

Foram realizados ensaios preliminares para estabelecer as características gerais da reação entre as fibras de crisotila e o dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS). A partir destes ensaios pôde-se definir parâmetros experimentais a serem estudados em profundidade.

### IV.1.1 EFICIÊNCIA DE CRISOTILA NA REMOÇÃO DE DBS

O comportamento de crisotila quando em contato com solução aquosa de dodecilbenzenosulfonato de sódio não é descrito em literatura.

Avaliou-se o desempenho de crisotila (1,0 g) na remoção de DBS ( $0,13 \times 10^{-3}$  mol/L) de soluções aquosas. Investigou-se também a influência de radiação ultravioleta (luz do sol) e de aeração no sistema.

A mesma rota experimental foi realizada utilizando-se dióxido de titânio suportado em fibras de crisotila (1:10), a fim de reproduzir os resultados obtidos por Giongo<sup>81</sup> para as reações conduzidas na ausência de radiação. Os resultados apresentados correspondem a médias de triplicatas de amostra e triplicatas de medida.

A Figura 22 apresenta o gráfico comparativo dos resultados obtidos de redução de concentração de surfactante em função do tempo de exposição às fibras, de acordo com o sistema estudado.

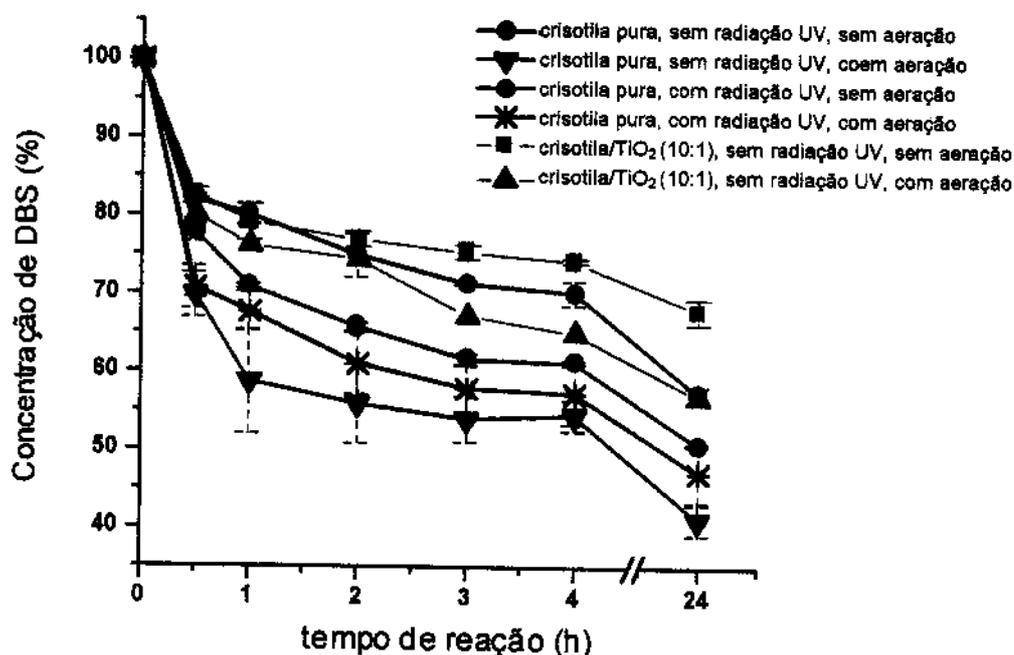


Figura 22. Gráfico comparativo da concentração de DBS em função do tempo de reação entre os diversos sistemas empregados na degradação de DBS ( $0,13 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila (1,0 g). Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida. Temperatura = 25 °C.

A partir dos resultados obtidos, pôde-se observar que:

- ocorre redução da concentração de DBS em todos os sistemas estudados.
- a aerção do sistema é importante na remoção de DBS em presença das fibras de crisotila. Os sistemas aerados apresentaram maior redução que os não aerados.
- o sistema contendo crisotila pura que foi aerado e mantido na ausência de radiação ultravioleta direta, apresentou uma redução de até 58% da concentração inicial de DBS (após 24 horas). Este resultado é semelhante ao obtido para o sistema radiado (dentro do erro experimental). A não necessidade de radiação mostra-se como um resultado adequado, visto a simplicidade operacional e redução de custos do sistema.
- o sistema contendo TiO<sub>2</sub> suportado em crisotila utilizado para comparação mostrou uma taxa de redução inferior à obtida para a crisotila pura. Isto se deve, provavelmente, à cobertura das fibras pelo óxido, o que diminui o número de sítios ativos da crisotila disponíveis para a reação. Cabe observar que o resultado obtido para o sistema não aerado foi similar ao encontrado na literatura.<sup>81</sup>

Com base nestes resultados decidiu-se utilizar nos experimentos seguintes o sistema composto por: *crisotila pura, aeração externa e sem radiação ultravioleta*.

#### IV.1.2 VARIAÇÃO DE MASSA DE CRISOTILA

A partir da observação feita no ensaio anterior de que ocorre remoção do DBS de soluções aquosas quando em contato com crisotila, decidiu-se analisar a influência da massa de crisotila neste processo.

Avaliou-se a influência da relação fibras de crisotila/concentração de surfactante necessária para a remoção de DBS ( $0,13 \times 10^{-3}$  mol/L) presente em soluções aquosas (250 mL), através da variação da massa de crisotila em sistemas contendo diferentes quantidades da fibra - 1,0; 2,0 e 4,0 g - em reações com duração de 24 horas, sem radiação de luz ultravioleta (luz solar) e com aeração externa (40 mL/s).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 23.

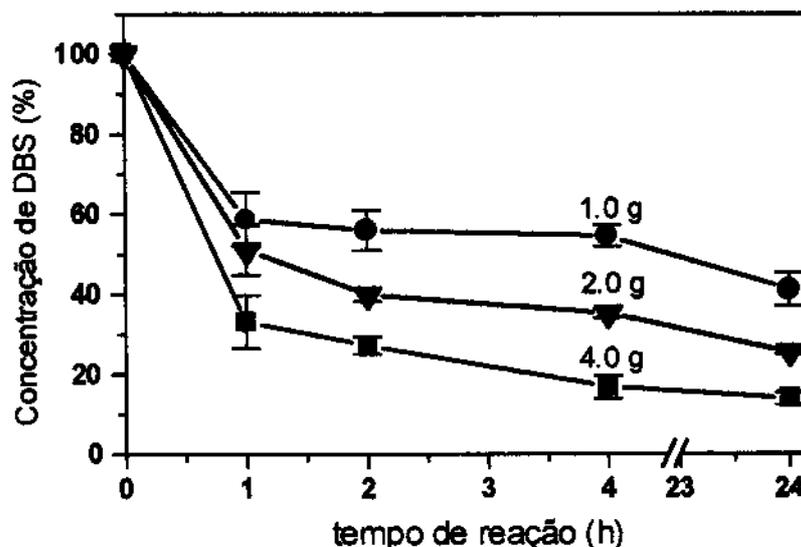


Figura 23. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo, para a reação de degradação de DBS ( $0,13 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila, para diferentes massas, à temperatura ambiente, com aeração externa (40 mL/s), sem radiação UV (luz solar). Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Todos os sistemas apresentaram redução da concentração de DBS.

Observa-se a dependência da redução da concentração de DBS do meio com a massa de crisotila utilizada. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de 4,0 g de crisotila (84%, após 4 horas), enquanto que para 2,0 g de fibras a redução foi de 70% e para 1,0 g, 50%.

Foram também realizados experimentos com massa de crisotila igual a 10,0 g. No entanto, crisotila intumescce bastante quando imersa em água<sup>93</sup> e, para esta quantidade, observou-se irreprodutibilidade.

#### IV.1.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DBS

Observou-se que ocorre remoção de DBS das soluções mantidas em contato com crisotila e que a massa utilizada de fibras influencia neste processo. Decidiu-se verificar o comportamento destes sistemas quando soluções de dodecilbenzenosulfonato de sódio com diferentes concentrações iniciais de surfactante são utilizadas.

Crisotila (4,0 g) foi adicionada a três sistemas distintos com concentrações iniciais de surfactante iguais a  $1,3 \times 10^{-3}$ ;  $0,66 \times 10^{-3}$  e  $0,13 \times 10^{-3}$  mol/L, respectivamente. Em todos os casos foi utilizada aeração externa, e foram retiradas alíquotas após 1, 2, 4 e 24 horas de reação. O experimento foi realizado na ausência de radiação ultravioleta. Em todos os ensaios foram utilizados 250 mL de solução de surfactante.

Os resultados apresentados na Figura 24 correspondem a médias de triplicatas de amostra e triplicatas de medida.

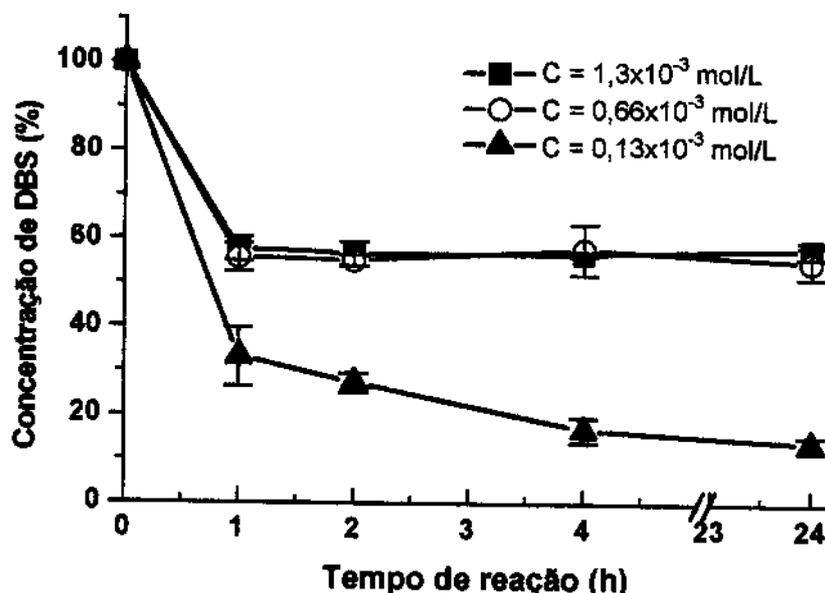


Figura 24. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo, para reações realizadas com diferentes concentrações iniciais de surfactante em contato com crisotila (4,0 g). Experimentos realizados à temperatura ambiente, com aeração externa e sem radiação ultravioleta. Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.

Observa-se que os sistemas com concentração inicial de surfactante  $1,3 \times 10^{-3}$  e  $0,66 \times 10^{-3}$  mol/L também apresentam redução da concentração de surfactante. O comportamento das duas soluções é o mesmo, levando a uma redução de até 56% da concentração inicial de DBS, quando colocadas em contato com a crisotila.

## IV.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os ensaios exploratórios indicaram que crisotila age nos sistemas contendo DBS, promovendo sua remoção do meio. Apesar de alguns parâmetros - como massa de crisotila e concentração inicial de DBS - terem sido avaliados, sentiu-se a necessidade de um estudo mais sistemático com relação a outros fatores envolvidos na reação. O planejamento fatorial mostrou-se uma ferramenta adequada para este fim.

Os ensaios do planejamento fatorial (Tabela 1) forneceram dois tipos distintos de resultados. Em um primeiro momento, calculou-se a redução da concentração de DBS (em %) em função do tempo de reação. Este valor foi obtido pela relação direta entre a leitura no espectrofotômetro do valor do pico a 224 nm da solução estoque (DBS inicial = 100%) e a das soluções durante a reação (DBS remanescente).

$$\text{Redução da concentração de DBS (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Absorbância}_{\text{amostra}}}{\text{Absorbância}_{\text{solução estoque}}}\right) \times 100$$

Verificou-se, então, a possibilidade de um segundo parâmetro, o cálculo do número de moles de DBS consumidos em função do tempo. Para tanto, procedeu-se a subtração dos espectros obtidos para a solução estoque e para a solução durante a reação, como mostrado na equação abaixo.

$$\text{Número de moles de DBS consumidos (mmol)} = \frac{(\text{Abs.}_{\text{solução estoque}} - \text{Abs.}_{\text{amostra}}) \times \text{mmol de DBS inicial}}{\text{Absorbância}_{\text{solução estoque}}}$$

Desta forma, a apresentação dos resultados do planejamento fatorial foi dividida em duas partes, cada qual composta por um gráfico representativo dos sistemas estudados, análise estatística da estimativa dos efeitos e cálculo de componentes principais.

## IV.2.1 QUANTO À REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS

### *IV.2.1.1 Representação Gráfica dos Resultados*

Os resultados de redução de concentração de DBS (%) em função do tempo são apresentados na Figura 25, mostrada na página seguinte.

Nos casos em que foi utilizada **concentração inicial de surfactante menor e massa de crisotila maior** obteve-se uma **redução maior da concentração de surfactante**. Este resultado era esperado a princípio, pois uma menor quantidade de surfactante disponível no meio torna mais fácil sua degradação.

A utilização de aeração externa na reação é um fator importante e, com apenas uma exceção (curva ▲), os sistemas em que não se utilizou ar apresentaram os resultados menos significativos.

Aparentemente a variação de temperatura na faixa escolhida não influenciou na redução da concentração do surfactante.

Observa-se também que a reação praticamente não ocorre mais a partir da segunda hora e que a taxa máxima é observada na primeira hora.

- +--- 4g, 3ar, 3.1 mmol/L, 40°C
- 4g, 1ar, 0.15 mmol/L, 40°C
- ◇--- 4g, 1ar, 3.1 mmol/L, 40°C
- 4g, 3ar, 0.15 mmol/L, 40°C
- \*--- 1g, 1ar, 0.15 mmol/L, 40°C
- 1g, 3ar, 3.1 mmol/L, 40°C
- ▽--- 1g, 3ar, 0.15 mmol/L, 40°C
- △--- 1g, 1ar, 3.1 mmol/L, 40°C
- ⊗--- 1g, 3ar, 3.1 mmol, 25°C
- ▲--- 1g, 1ar, 0.15 mmol/L, 25°C
- |--- 1g, 1ar, 3.1 mmol/L, 25°C
- △--- 1g, 3ar, 0.15 mmol/L, 25°C
- X--- 4g, 1ar, 0.15 mmol/L, 25°C
- ▽--- 4g, 3ar, 3.1 mmol/L, 25°C
- ◆--- 4g, 3ar, 0.15 mmol/L, 25°C
- 4g, 1ar, 3.1 mmol/L, 25°C
- 1g, 0 ar, 0.15 mmol, 25°C
- 1g, 0 ar, 0.15 mmol, 40°C
- 1g, 0 ar, 3.1 mmol, 25°C
- ▲--- 1g, 0 ar, 3.1 mmol, 40°C
- +--- 4g, 0 ar, 0.15 mmol, 25°C
- ▲--- 4g, 0 ar, 0.15 mmol, 40°C
- ◆--- 4g, 0 ar, 3.1 mmol, 25°C
- X--- 4g, 0 ar, 3.1 mmol, 40°C

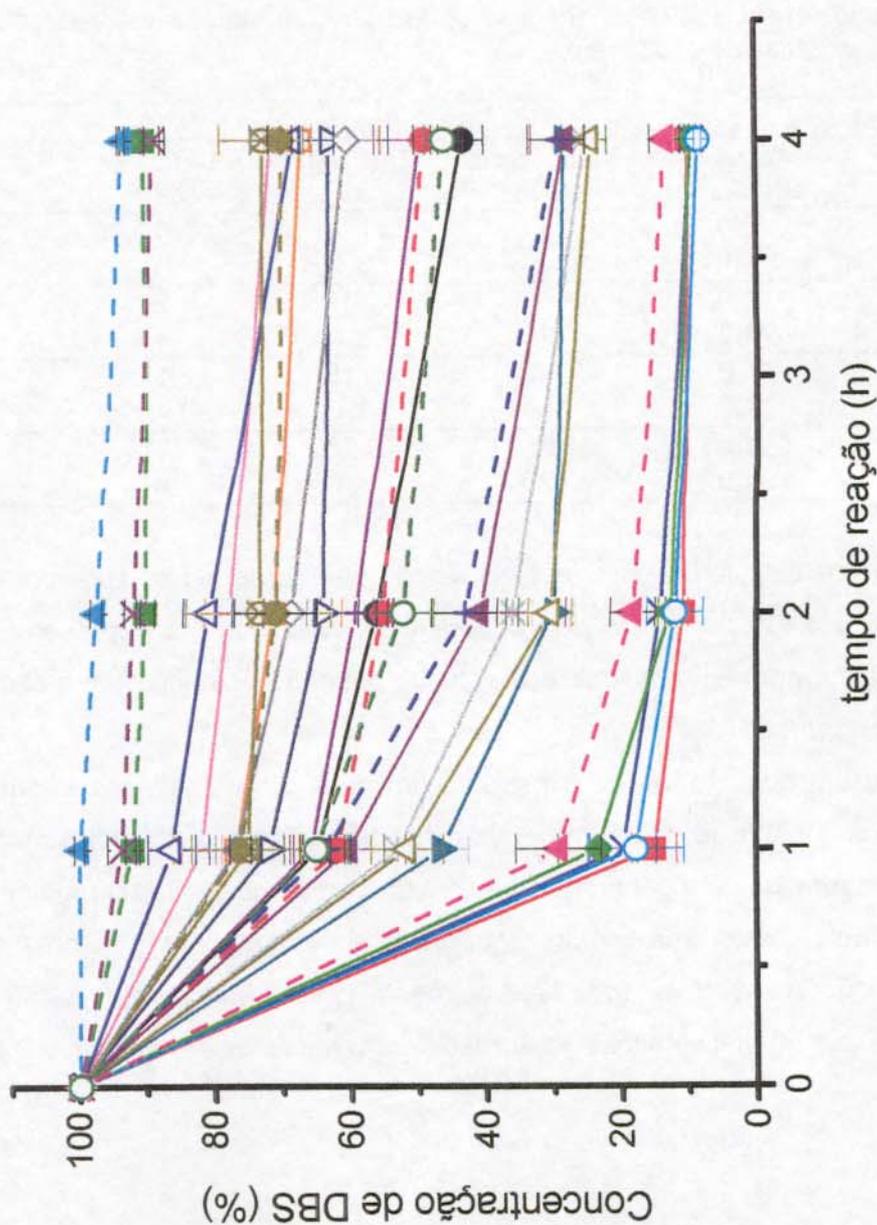


Figura25. Gráfico de concentração de surfactante em função do tempo de reação, construído a partir dos resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial 2<sup>5</sup>, em que os fatores estudados foram: massa de crisotila, quantidade de ar fornecido, concentração inicial do surfactante, tempo e temperatura de reação. As vazões de ar correspondem ao número indicado na legenda multiplicado por 40 mL/s. Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.

#### IV.2.1.2 Estimativa dos efeitos de cada variável

Para que a estimativa dos efeitos de cada variável e suas interações fossem analisadas estatisticamente, dividiu-se os resultados obtidos a partir dos ensaios fatoriais em quatro grupos distintos, sendo que a diferença entre eles está somente nos níveis mínimos utilizados para os fatores ar e tempo. Os níveis máximos de ar e tempo são os mesmos para os quatro grupos, 120 mL/s e 4 horas, respectivamente. Para uma melhor visualização, os quatro grupos são apresentados na Tabela 2, com seus respectivos fatores e níveis mínimos e máximos.

**Tabela 2.** Divisão dos ensaios fatoriais em grupos, de I a IV, em função dos valores de nível mínimo atribuídos às variáveis ar e tempo.

Grupo	Nível	Fatores				
		Massa de crisotila (g)	Vazão de ar (mL/s)	[DBS] $\times 10^{-3}$ (mol/L)	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)
I	-	1,0	0	0,15	1	25
	+	4,0	120	3,1	4	40
II	-	1,0	0	0,15	2	25
	+	4,0	120	3,1	4	40
III	-	1,0	40	0,15	1	25
	+	4,0	120	3,1	4	40
IV	-	1,0	40	0,15	2	25
	+	4,0	120	3,1	4	40

As estimativas calculadas para os efeitos dos quatro grupos são apresentadas na Tabela 3. Apesar dos valores terem sido obtidos individualmente são apresentados na mesma tabela para uma melhor visualização global, devendo posteriormente cada caso ser analisado em separado.

Para cada um dos grupos foi construído um gráfico da distribuição normal dos valores dos efeitos, a partir do qual, em comparação aos valores das médias calculadas em cada caso, determinou-se a pertinência dos efeitos e interações. Quanto maior o valor do efeito (em módulo), maior sua contribuição. Os sinais atribuídos aos valores indicam se esta contribuição é favorável (positivo) ou desfavorável (negativo). As interações decorrentes entre três ou mais efeitos não apresentaram resultados significativos.

**Tabela 3.** Tabela dos efeitos calculados estatisticamente a partir dos resultados do planejamento fatorial com relação à redução da concentração de DBS (em %). Os valores marcados em negrito correspondem aos efeitos principais, enquanto que os marcados em itálico são efeitos secundários.

EFEITOS	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV
Massa (m)	<b>15,8613</b>	<b>16,6776</b>	<b>19,2560</b>	<b>17,1720</b>
Ar	<b>20,1412</b>	<b>19,3324</b>	1,3556	1,5987
Massa+ar	0,8953	-0,0429	-2,6213	-2,3017
[DBS]	<b>-43,3431</b>	<b>-42,4053</b>	<b>-41,4934</b>	<b>-44,8004</b>
Massa+[DBS]	<i>-6,4345</i>	<i>-5,6253</i>	<i>-6,2387</i>	<i>-2,3429</i>
Ar+[DBS]	1,7473	0,9306	0,0187	-0,7689
Massa+ar+DBS	0,3324	-0,6129	0,0004	-0,3489
Tempo(t)	<b>13,7905</b>	<b>12,8524</b>	<b>15,3899</b>	<b>6,2321</b>
massa+t	1,5509	0,7421	-2,7851	-0,7011
ar+t	-0,4902	0,3260	-2,2114	-2,4545
Massas+ar+t	-2,8479	-1,9022	1,6249	1,3054
[DBS]+t	<i>-4,9580</i>	<i>-5,9032</i>	<i>-2,5649</i>	0,7421
Massa+[DBS]+t	2,0654	1,2487	5,5909	1,6951
Ar+[DBS]+t	1,1323	1,9415	-1,3968	-0,6092
m+ar+[DBS]+t	2,2621	3,1999	-1,1423	-0,7930
Temperatura(T)	3,0650	2,1193	0,9661	0,3505
massa+T	3,7098	2,8935	-0,8179	-1,2130
ar+T	0,9878	1,7966	2,9498	2,6808
Massa+ar+T	-1,1869	-0,2488	3,4627	3,1551
[DBS]+T	<i>-4,1733</i>	<i>-5,1111</i>	<i>-1,8377</i>	<i>-0,8009</i>
Massa+[DBS]+T	<i>-3,3086</i>	<i>-4,1177</i>	<i>-0,7494</i>	<i>-1,2386</i>
Ar+[DBS]+T	6,2219	7,0385	3,7652	4,2134
m+ar+[DBS]+T	4,3999	5,3451	1,9768	1,8661
t+T	-1,4271	-0,4890	-0,3646	0,2511
m+t+T	-2,4326	-1,6238	-0,5679	-0,1728
ar+t+T	1,4320	0,6157	0,4913	0,7602
m+ar+t+T	3,1140	2,1684	1,1125	1,4201
[DBS]+t+T CDE	1,7336	2,6789	2,4857	1,4489
m+[DBS]+t+T	0,0386	0,8552	-1,0166	-0,5274
Ar+[DBS]+t+T	1,5821	0,7730	0,9661	0,5179
m+ar+[DBS]+t+T	-0,4895	-1,4273	0,4445	0,5553
Média	42,792	43,2630	52,2514	56,8303

Para os quatro grupos, observa-se que o aumento de massa (de 1,0 para 4,0 g) faz com que ocorra um aumento na redução de concentração de surfactante (entre 15 e 19 unidades, de acordo com cada grupo).

Observa-se ainda que o aumento da concentração (de  $0,15 \times 10^{-3}$  para  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) causa uma diminuição na redução de surfactante (entre 41 e 44 unidades, de acordo com cada grupo), o que confirma a observação feita na Figura 25. Mesmo assim, esta análise não pode ser definitiva, visto que a interação entre os efeitos massa e concentração inicial apresenta um valor negativo de aproximadamente 6 para os três primeiros grupos que, apesar de um valor de estimativa secundário comparado aos demais efeitos, não deve ser totalmente descartado.

A influência do ar só é observada nos grupos I e II, cuja redução da concentração de DBS é aumentada em cerca de 20 unidades quando se passa de um sistema sem ar para um com utilização de 120 mL/s deste. Esta estimativa confirma os resultados observados nos ensaios exploratórios, quando se determinou o ar como fundamental para a ocorrência de reação.

Da mesma forma, a influência do tempo só é verificada nos três primeiros grupos, em que a redução da concentração de surfactante é aumentada entre 12 e 15 unidades para um aumento no tempo de reação. No caso do grupo IV, em que o tempo mínimo é de duas horas e a quantidade de ar é de 40 mL/s esta variação não é tão pronunciada. A combinação entre o tempo e a concentração inicial de surfactante, apesar de não significativa, mostra que o uso de nível mínimo de ar igual a zero causa uma pequena dependência na interação entre as duas variáveis. Em contrapartida, com a utilização de ar (40 mL/s) esta influência é praticamente inexistente.

A variação da temperatura não apresentou efeito significativo quanto à redução da concentração de surfactante. No entanto pode-se fazer uma análise puramente qualitativa dos resultados apresentados na Tabela 3, em que se nota que os sistemas com nível mínimo de ar igual a zero tendem a sofrer uma maior influência da temperatura com relação àqueles em que o mínimo utilizado foi de 40 mL/s.

Observa-se nos Grupos I e II que a interação dos efeitos quantidade de ar e concentração de DBS são influenciados quando são associados ao efeito da temperatura. Esta interação não é observada na ausência da temperatura.

#### IV.2.1.3 Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) é uma ferramenta relevante para visualização, além de ser utilizada para análise exploratória, permitindo a representação gráfica dos resultados do planejamento fatorial em grupos distintos.

Foi feita uma análise multivariada, em que foi utilizada uma faixa do espectro de UV (190 a 820 nm), ao invés do valor único de máxima absorvância (224 nm), o que permitiu uma análise mais apropriada do resultado obtido.

A análise foi feita com programa especializado de cálculo (*Pirouette*) utilizando-se 10 componentes principais (CP), ou eixos, para o total de 72 ensaios realizados. Na Tabela 4 é mostrado o percentual de contribuição de cada uma das componentes.

**Tabela 4.** Cálculo de variância e percentual de contribuição de cada uma das componentes (CP) para análise feita com dez componentes principais, a partir dos resultados de redução da concentração de surfactante.

Componente	Variância	Percentual
CP1	4,7386	97,9738
CP2	0,0667	1,3794
CP3	0,0245	0,5066
CP4	0,0057	0,1170
CP5	0,0007	0,0140
CP6	0,0002	0,0048
CP7	0,0001	0,0029
CP8	0,0000	0,0007
CP9	0,0000	0,0003
CP10	0,0000	0,0002

Observa-se que, para termos de análise, a utilização dos dois primeiros componentes (cuja soma é superior a 99%) é suficiente para representar o sistema estudado, ou seja, nosso sistema pode ser descrito como um gráfico em 2D com apenas dois eixos, CP1 e CP2.

A análise ocorreu com cada um dos efeitos individualmente. No caso dos efeitos *massa e concentração inicial de DBS* há uma boa separação dos resultados em grupos isolados, como mostrado nas Figura 26 e Figura 27.

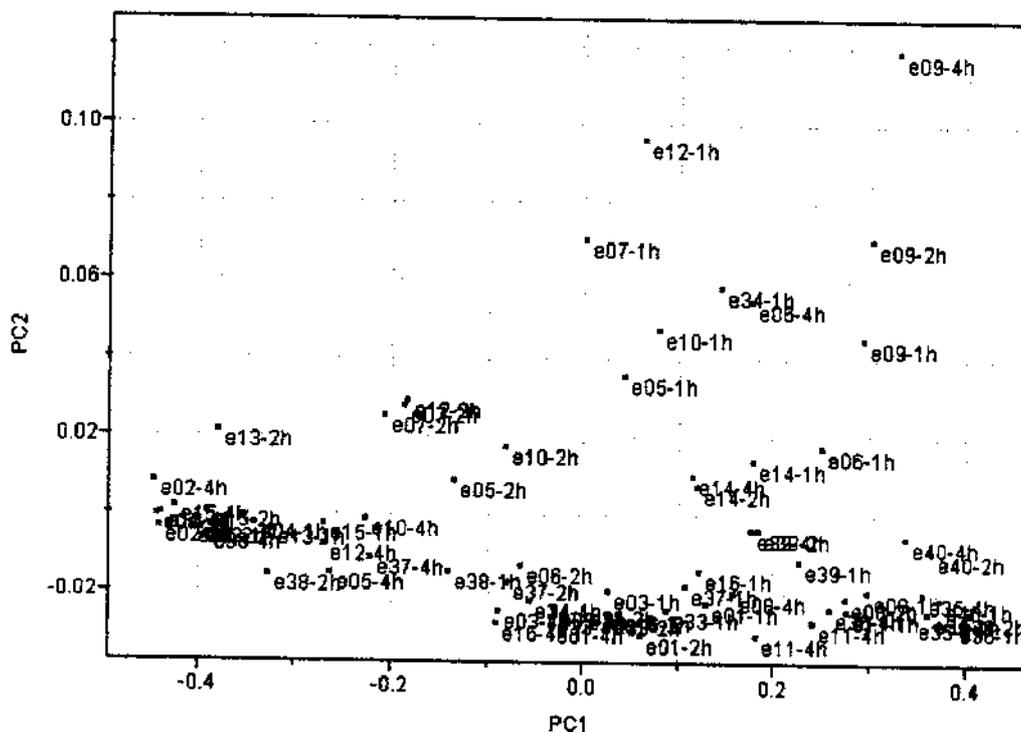


Figura 26. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito CONCENTRAÇÃO DE DBS. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às concentrações iniciais de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L, respectivamente.

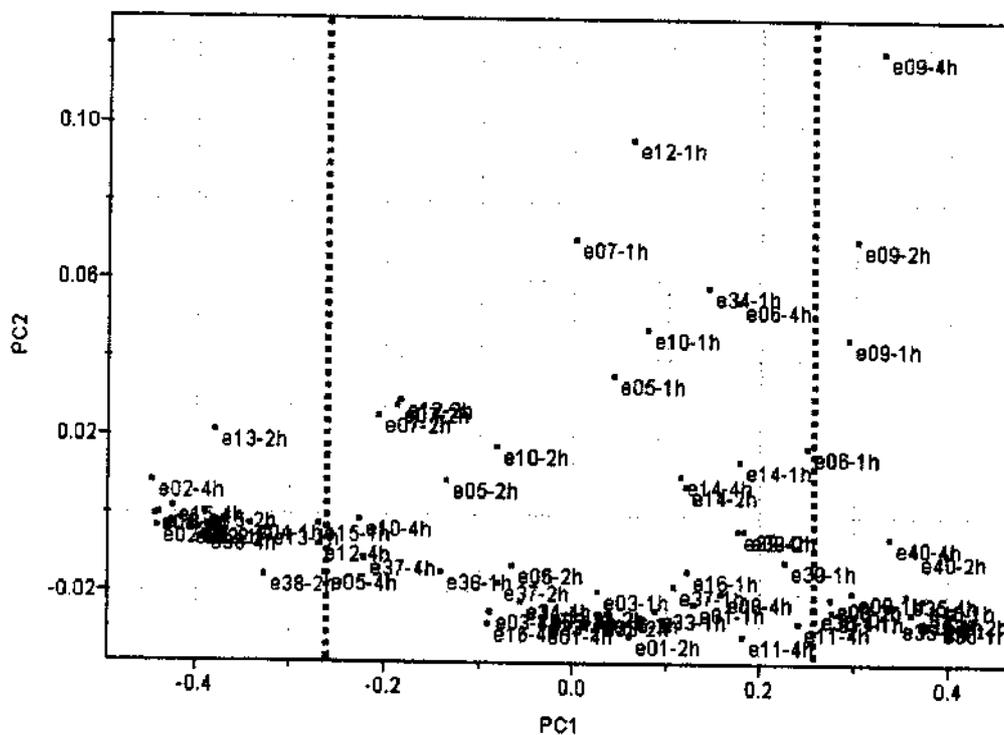


Figura 27. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito MASSA. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às massas de 4,0 g e 1,0 g de crisotila, respectivamente.

No caso do efeito concentração inicial de surfactante, tem-se a separação dos resultados em dois grupos distintos, o que pode ser visualizada no gráfico da Figura 26.

Observa-se que os resultados referentes às concentrações mais baixas de DBS –  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L (pontos azuis) estão localizados à esquerda e correspondem àqueles com uma maior taxa de redução de DBS, enquanto que os resultados de maior concentração de DBS –  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L (pontos vermelhos) estão localizados à direita.

Atenta-se que o gráfico obtido para o efeito MASSA apresenta três regiões distintas (Figura 27). A utilização de 4,0 g de crisotila com menor concentração inicial de DBS apresenta os melhores resultados de redução de concentração de surfactante (esquerda). No entanto quando a concentração de DBS é aumentada ocorre uma sobreposição dos resultados obtidos para ensaios com massa de 1,0 g com concentração baixa e massa de 4,0 g com concentração alta (centro). Observa-se, ainda, que os resultados menos relevantes são obtidos quando 1,0 g de crisotila é utilizado em conjunto com alta concentração de DBS (direita).

Ambos os resultados confirmam as observações feitas anteriormente quanto à estimativa estatística dos efeitos de cada uma das variáveis, tanto isoladamente, quanto à possível interação entre a massa de crisotila e a concentração inicial de DBS, conforme mostrado na Figura 27.

A análise de componentes principais efetuada para a variação das quantidades de ar, tempo e temperatura não apresentou separação dos resultados nos gráficos obtidos para estes efeitos, não sendo possível observar nenhuma tendência para os sistemas estudados.

## IV.2.2 QUANTO AO NÚMERO DE MOLES DE DBS CONSUMIDOS

### *IV.2.2.1 Representação Gráfica dos Resultados*

Os resultados obtidos quanto ao número de moles de DBS consumidos em função do tempo, são apresentados na Figura 28.

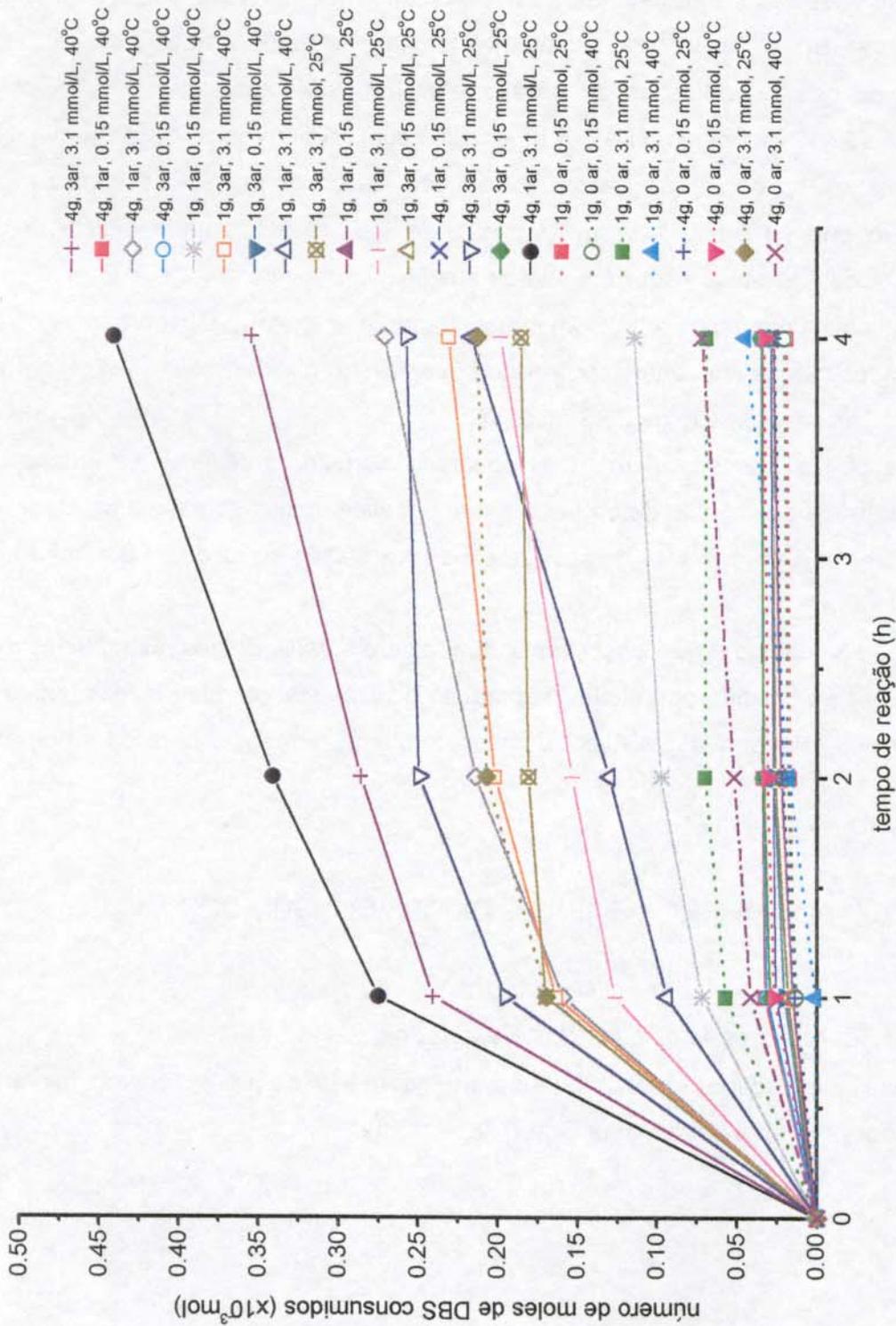


Figura 28. Gráfico de número de moles de surfactante consumidos em função do tempo de reação, construído a partir dos resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial 2<sup>5</sup>, em que os fatores estudados foram: massa de crisotila, quantidade de ar fornecido, concentração inicial do surfactante, tempo e temperatura de reação. As vazões de ar correspondem ao número indicado na legenda multiplicado por 40 mL/s. Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.

A análise do gráfico da Figura 28 mostra uma tendência exatamente oposta para os resultados calculados quanto ao consumo de moles de DBS em relação aos apresentados quanto a redução da concentração de surfactante.

Os sistemas em que foram utilizadas concentrações iniciais de DBS de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L foram os que apresentaram um maior número de moles consumidos. Logicamente, teremos um maior número de moles disponíveis em solução quanto maior for a concentração inicial de DBS e, apesar da redução nestes casos ser relativamente baixa (como mostrado anteriormente), conseqüentemente, o número de moles consumidos será igualmente maior.

A utilização de 4,0 g de crisotila indica resultados mais relevantes do que quando se usa apenas 1,0 g da fibra.

Os sistemas em que se utilizou ar consumiram um maior número de moles de surfactante. Em contrapartida, a variação de temperatura da reação não mostrou diferenças significativas para os resultados obtidos.

#### *IV.2.2.2 Estimativa dos efeitos de cada variável*

A análise da estimativa de efeitos nos resultados quanto ao número de moles de DBS consumidos foi feita como no caso apresentado anteriormente, dividindo-se os sistemas estudados em 4 grupos distintos (conf. Tabela 2). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.

Observa-se que a influência do aumento da massa só é observada nos Grupos II e IV, cujo nível mínimo de tempo usado foi de 2 horas. Nestes casos, o aumento de cerca de 0,10 unidades no número de moles de surfactante consumidos é aproximadamente o dobro do obtido para os sistemas com tempo mínimo de 1 hora.

A análise mostra inclusive que um aumento nos níveis de concentração inicial de DBS acarreta em um aumento entre 0,12 e 0,16 unidades, dependendo do sistema, em todos os casos.

**Tabela 5.** Tabela dos efeitos calculados estatisticamente a partir dos resultados dos ensaios fatoriais, com relação ao número de moles de DBS consumidos (em mmol). Os valores marcados em **negrito** correspondem aos efeitos principais, enquanto que os marcados em *itálico* são efeitos secundários.

EFEITOS	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV
Massa	<i>0.0432</i>	<b>0.0941</b>	<i>0.0548</i>	<b>0.1072</b>
Ar	<b>0.0742</b>	<b>0.1256</b>	0.0020	0.0469
massa+ar	-0.0015	0.0465	-0.0131	0.0334
[DBS]	<b>0.1298</b>	<b>0.1883</b>	<b>0.1968</b>	<b>0.2621</b>
massa+[DBS]	<i>0.0346</i>	<b>0.0859</b>	0.0462	<b>0.1009</b>
ar+[DBS]	<b>0.0671</b>	<b>0.1184</b>	0.0002	0.0446
massa+ar+DBS	-0.0019	0.0477	-0.0135	0.0327
tempo(t)	0.0279	-0.0356	0.0491	-0.0209
massa+t	0.0068	-0.0441	0.0093	-0.0431
ar+t	0.0078	-0.0436	-0.0135	-0.0583
massas+ar+t	0.0037	-0.0444	0.0012	-0.0453
[DBS]+t	0.0207	-0.0378	0.0423	-0.0230
massa+[DBS]+t	0.0070	-0.0443	0.0126	-0.0422
ar+[DBS]+t	0.0084	-0.0428	-0.0132	-0.0576
m+ar+[DBS]+t	0.0056	-0.0440	0.0000	-0.0461
Temperatura(T)	-0.0091	-0.0566	-0.0061	-0.0522
massa+T	-0.0040	-0.0554	-0.0099	-0.0602
ar+T	0.0323	-0.0121	0.0293	-0.0164
massa+ar+T	0.0171	-0.0297	0.0230	-0.0250
[DBS]+T	-0.0120	-0.0589	-0.0086	-0.0542
massa+[DBS]+T	-0.0066	-0.0572	-0.0110	-0.0614
ar+[DBS]+T	0.0342	-0.0099	0.0308	-0.0147
m+ar+[DBS]+T	0.0193	-0.0282	0.0238	-0.0240
t+T	0.0070	0.0545	0.0057	0.0518
m+t+T	-0.0033	0.0482	-0.0064	0.0439
ar+t+T	0.0052	0.0496	0.0065	0.0522
m+ar+[t+T	0.0034	0.0503	0.0066	0.0545
[DBS]+t+T CDE	0.0082	0.0551	0.0067	0.0523
m+[DBS]+t+T	-0.0023	0.0483	-0.0067	0.0437
ar+[DBS]+t+T	0.0052	0.0493	0.0067	0.0522
m+ar+[DBS]+t+T	0.0021	0.0496	0.0064	0.0542
Média	0.0896	0.1214	0.1257	0.1607

A interação da massa e da concentração inicial de DBS pode ser observada nos quatro grupos estudados. Nos Grupos I e III ocorre um aumento de 0,03 e 0,04 unidades de número de moles consumidos, respectivamente, sendo que este efeito pode ser classificado como secundário, enquanto que nos Grupos II e IV o aumento observado é de aproximadamente 0,10 unidades, tratando-se de um efeito principal. Isto ocorre, possivelmente, pois nestes dois grupos os efeitos isolados da variação de massa e concentração de surfactante também são mais fortes que nos Grupos I e III.

A influência da utilização de ar é observada nos sistemas com nível mínimo igual a zero, com um aumento de 0,07 e 0,13 unidades do número de moles de DBS consumidos para os Grupos I e II, respectivamente.

A interação entre o ar e a concentração de DBS só é observada nos Grupos I e II, em que ocorre um aumento de 0,07 e 0,11 unidades do número de moles de surfactante consumidos, respectivamente.

Nos demais grupos a estimativa do efeito foi desprezível. A interação entre estes dois fatores nos sistemas com nível mínimo de ar igual a zero deve-se, então, ao aumento na concentração inicial de DBS.

Apesar de pouco significativo, cabe ressaltar o efeito da variação do tempo de reação nos Grupos I e III, cujo nível de tempo mínimo é de 1 hora. Nestes casos, o efeito foi cerca de duas vezes maior que o observado para os Grupos II e IV.

A utilização de dois níveis de temperatura não mostrou efeito relevante quanto ao número de moles de DBS consumidos.

#### *IV.2.2.3 Análise de Componentes Principais (ACP)*

A análise de componentes principais também foi feita para os resultados obtidos para número de moles de DBS consumidos em função do tempo de reação. O percentual de contribuição de cada um dos componentes (ou eixos) estudados para uma análise utilizando-se dez componentes é apresentado abaixo (Tabela 6).

Nota-se que, como parâmetros de análise, a utilização dos dois primeiros componentes é suficiente para representar o sistema estudado.

Como no caso da redução da concentração de DBS, a análise dos componentes principais foi feita para cada um dos efeitos individualmente.

**Tabela 6.** Cálculo de variância e percentual de contribuição de cada uma das componentes (CP) para análise feita com dez componentes principais, a partir dos resultados de número de moles de DBS consumidos.

Componente	Variância	Percentual
CP1	206,0170	97,0089
CP2	04,1578	1,9578
CP3	1,9440	0,9154
CP4	0,2037	0,0959
CP5	0,0238	0,0112
CP6	0,0111	0,0052
CP7	0,0088	0,0041
CP8	0,0014	0,0007
CP9	0,0008	0,0004
CP10	0,0004	0,0002

Através dos resultados obtidos constata-se que o efeito *concentração inicial de DBS* apresenta uma separação significativa dos resultados, como mostrado na Figura 29.

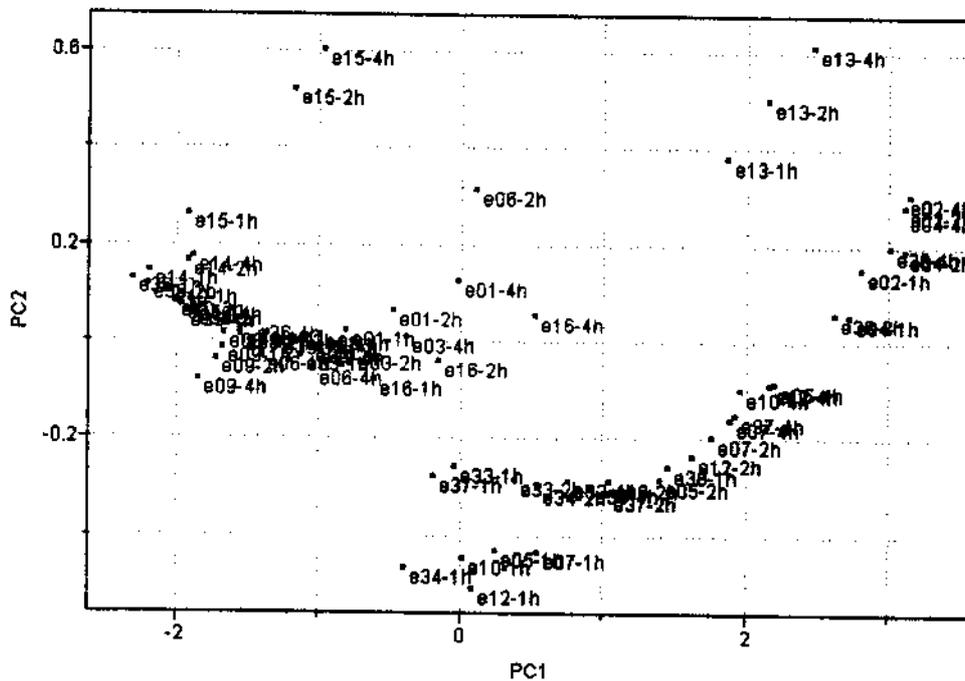


Figura 29. Gráficos de análise de Componentes Principais para efeito CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DBS. Dados centrados na média. Os pontos em vermelho e azul correspondem às concentrações de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L, respectivamente.

O gráfico da análise de componentes para o efeito concentração inicial de DBS apresenta duas regiões distintas. À esquerda, têm-se os pontos referentes aos ensaios em que foi utilizada solução com maior concentração de surfactante, enquanto que à direita estão localizados os pontos referentes aos ensaios com concentração inicial de DBS igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L, cujos resultados obtidos através da análise de componentes principais confirmam as observações feitas anteriormente.

A análise feita para os efeitos *massa, ar, tempo e temperatura* não mostrou nenhuma tendência para os sistemas estudados.

Resumindo:

1. O planejamento fatorial permitiu a confirmação das tendências observadas nos ensaios exploratórios.
2. Tanto a análise da estimativa dos efeitos quanto a análise das componentes principais mostraram que sistemas contendo 4,0 g de crisotila levam a uma maior remoção de surfactante do meio.
3. A concentração inicial de DBS igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L leva a um maior número de moles consumidos, mesmo para uma taxa de redução menor, se comparada às soluções com concentração inicial igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L.
4. As reações possuem uma atividade máxima até a segunda hora do processo.
5. A variação de temperatura não mostrou diferenças significativas quanto aos resultados obtidos, possivelmente devido à faixa escolhida (entre 25 e 40 °C).
6. A influência do ar pôde ser observada tanto nos gráficos apresentados quanto na estimativa dos efeitos.

### IV.3 ADSORÇÃO X CATÁLISE

Constatou-se a capacidade da crisotila de *remover* o dodecilbenzenosulfonato de sódio de soluções aquosas quando em presença de fibras de crisotila e definiu-se os parâmetros ótimos para este sistema pelo planejamento fatorial. No entanto conhecendo-se as propriedades adsorptivas da crisotila, decidiu-se realizar uma série de experimentos para eliminar qualquer dúvida quanto a esta *remoção* ser atribuída a um processo

catalítico ou a um adsorvivo. Não foi encontrada nenhuma informação quanto à adsorção de DBS sobre crisotila (ou material similar) em literatura.

#### IV.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) E DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON ( $^1\text{H}$ RMN)

Tentou-se identificar os produtos de reação formados, como forma de constatar que o processo é catalítico. Foram obtidos espectros no infravermelho (FT-IR) e de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) para o surfactante puro ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L), após a reação deste com crisotila (4,0 g, 4 horas, com aeração externa) e também para crisotila em água nas mesmas condições da reação.

A Figura 30 apresenta os espectros no infravermelho obtidos para os três casos.

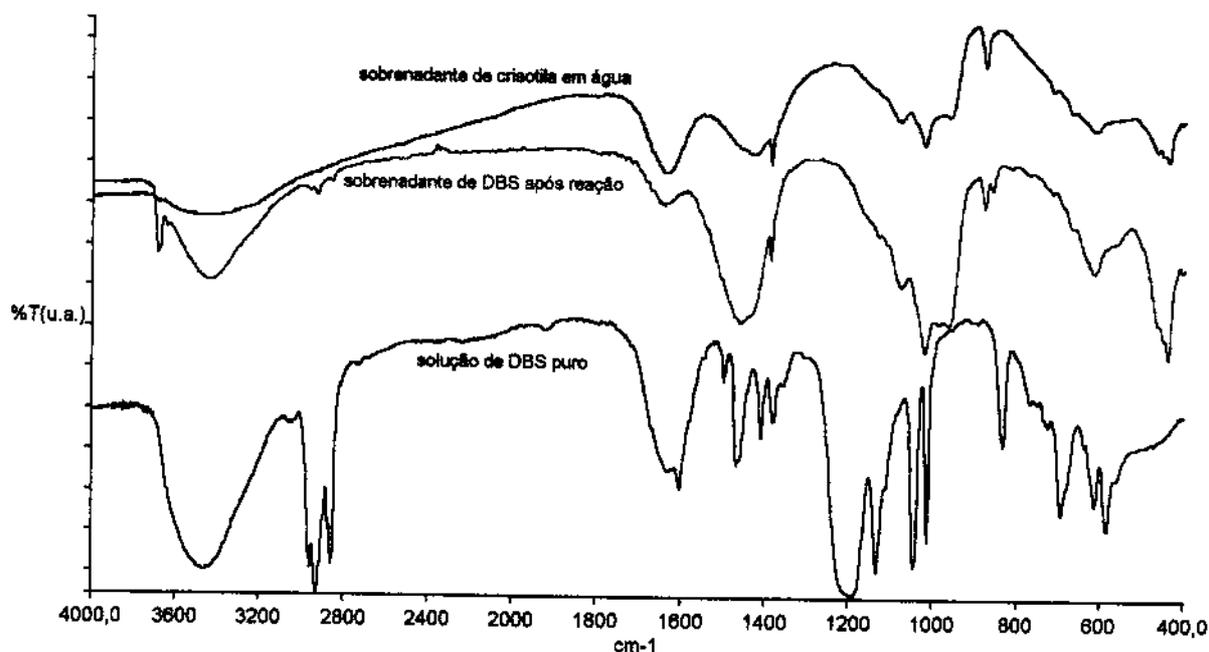


Figura 30. Espectros de transmissão obtidos no infravermelho para o sobrenadante seco de DBS puro ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) (—), para o sobrenadante seco de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) após reação com crisotila (4,0 g) por 4 horas (—) e para o sobrenadante de crisotila (4,0 g) em água (—).

A análise do espectro obtido para o dodecilbenzenosulfonato de sódio (Figura 30, linha preta) mostra picos característicos do surfactante em 2926, 2871 e 2855  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento C-H do anel aromático e também da cadeia alifática; em 1464 e

1378  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a deformação do  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente; em 1193  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento S-O do grupo sulfonato; em 1044  $\text{cm}^{-1}$  característica de alquilbenzenosulfonatos e em 723  $\text{cm}^{-1}$  referente ao *rocking* do  $\text{CH}_2$  (quando maior que 4)<sup>94</sup>. O espectro do DBS obtido foi similar ao encontrado na literatura.<sup>95</sup>

Ao analisar o espectro do surfactante após ter reagido com crisotila e ar por 4 horas, tem-se que, apesar de não se tratar de uma análise quantitativa, as bandas referentes ao anel aromático estão presentes em uma intensidade relativa muito menor e que a banda referente ao estiramento do grupo sulfonato não é observada.

O espectro do surfactante após a reação assemelha-se bem mais ao espectro obtido para a crisotila em água, nas mesmas condições. Verifica-se uma concordância nos picos em 1635, 1384, 1077, 963, 877, 615 e 437  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os espectros.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1\text{H}$  RMN) obtidos para as três amostras são apresentados na Figura 31 (página seguinte).

Observa-se que o espectro da solução de DBS puro corresponde ao encontrado na literatura<sup>94</sup>, cujo caráter aromático do surfactante pode ser identificado pelos dois picos simétricos com deslocamento químico ( $\delta$ ) entre 7 e 8 ppm, correspondendo ao hidrogênio do anel benzênico de compostos *para* substituídos. Os picos na região de 0,8-1,0 ppm e 1,2-1,4 ppm são referentes aos grupos metila e metileno, respectivamente.

Ao comparar os espectros da solução de DBS antes e após a reação com crisotila, observa-se que os picos referentes ao anel aromático encontram-se muito reduzidos.

Os espectros obtidos, tanto no infravermelho quanto por ressonância magnética nuclear de próton, mostraram que ocorre diminuição da quantidade de surfactante presente no sobrenadante após ele ter sido mantido em contato com crisotila. No entanto, não foi identificada a presença de produtos de reação decorrentes da degradação do DBS.

Os produtos de reação não puderam ser identificados através das técnicas utilizadas.

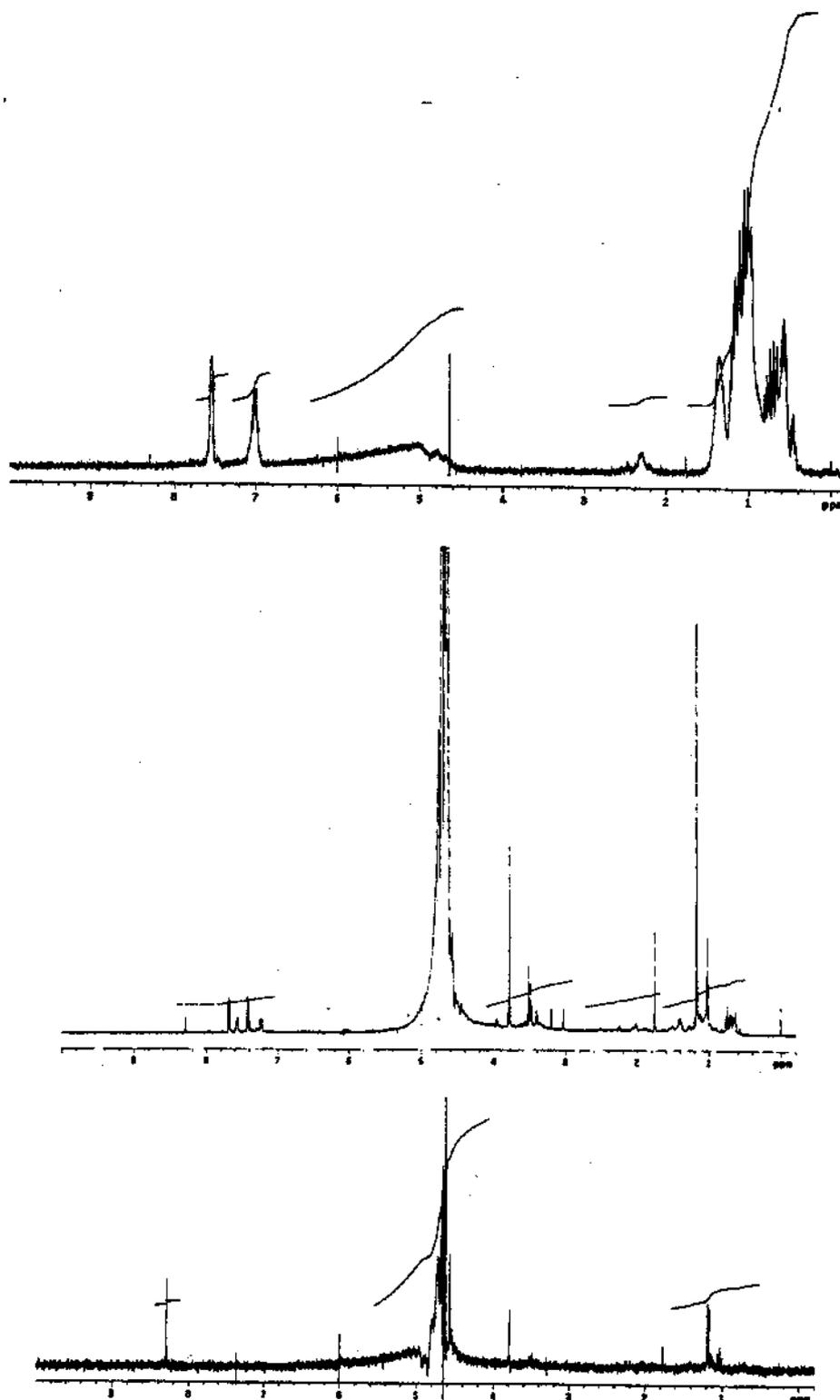


Figura 31. Espectros de ressonância magnética de próton obtidos para a solução de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) (acima), para a solução de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) após reação de 4 horas com crisotila (4,0 g) (centro) e para a crisotila (4,0 g) em água (abaixo). Todas as soluções preparadas com água deuterada.

#### IV.3.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE DBS SOBRE CRISOTILA

Supondo-se que DBS quando em contato com crisotila apresente um comportamento típico de adsorção física, seria esperado que todo o surfactante removido pelas fibras da solução fosse recuperado através de dessorção em água. No entanto, um processo de adsorção física entre um surfactante aniônico e uma superfície catiônica não é esperado, devendo ocorrer adsorção química. Entretanto, nesta etapa, dessorção é um método clássico.

Efetuuou-se o cálculo do balanço de massa entre a quantidade de DBS adsorvido e dessorvido da superfície da crisotila. Para o cálculo do balanço de massa estimou-se a quantidade de DBS adsorvido sobre a superfície da crisotila como sendo a diferença entre a concentração inicial de DBS (solução estoque) e o valor determinado no sobrenadante após 24 horas de contato com a crisotila. Os resultados dos cálculos de balanço de massa para a adsorção de DBS sobre crisotila para concentração inicial de surfactante igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L são apresentados na Figura 32 e na Tabela 7.

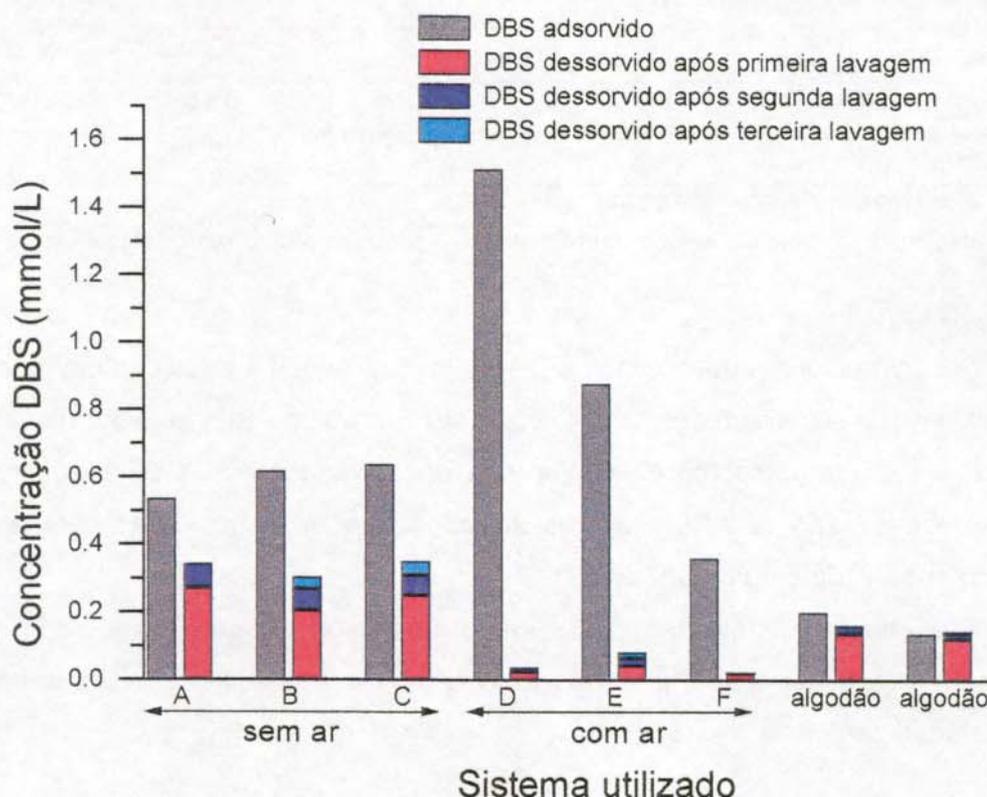


Figura 32. Gráfico da concentração de DBS em função dos sistemas utilizados para experimentos de adsorção de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) em crisotila (4,0 g). Os sistemas A, B e C correspondem a replicatas de experimentos realizadas sem aeração externa, e os sistemas D, E, e F correspondem às replicatas realizadas com aeração externa. Para o algodão foram realizadas duas replicatas. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

**Tabela 7.** Balanço de massa para sistemas com concentração da solução inicial de DBS igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L. Os sistemas A, B e C; e D, E e F correspondem a replicatas de experimento. Os valores são médias de triplicata de medida e triplicata de amostra

Sistema	Aeração externa*	Concentração de DBS no sobrenadante ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	Concentração na superfície da crisotila ( $\times 10^{-3}$ mol/L)**	$\Sigma$ DBS dessorvido (3 lavagens)	Diferença
A	Não	2,5	0,54	0,34***	0,20 (36%)
B	Não	2,4	0,62	0,31	0,31 (50%)
C	Não	2,4	0,64	0,35	0,29 (45%)
				Média	44 $\pm$ 7 %
D	Sim	1,6	1,5	0,038	1,46 (97,5)
E	Sim	2,2	0,88	0,085	0,795 (90)
F	Sim	2,7	0,36	0,023***	0,34 (94 %)
				Média	94 $\pm$ 4 %
Algodão	Não	2,9	0,20	0,18***	0,02 (10%)
Algodão	Não	2,9	0,14	0,14	0 (0%)

\* aeração nas etapas de lavagem em água.

\*\* calculada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração no sobrenadante após as 24 horas iniciais.

\*\*\* duas lavagens.

Observa-se que a dessorção de DBS é menor do que a adsorção ocorrida para os sistemas em que se utilizou crisotila. No caso em que utilizou-se a aeração nas etapas de lavagem em água (dessorção), a diferença encontrada entre o DBS adsorvido e o dessorvido é superior a 90%. Para as soluções que foram mantidas sem aeração a diferença observada é da ordem de 40%.

Este comportamento não é observado para os ensaios realizados com algodão, em que todo DBS foi recuperado após 3 lavagens em água, o que indica um processo típico de adsorção física.

O mesmo ensaio foi realizado para DBS com concentração inicial igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L, sem aeração externa e os resultados de balanço de massa são apresentados na Figura 33 e Tabela 8.

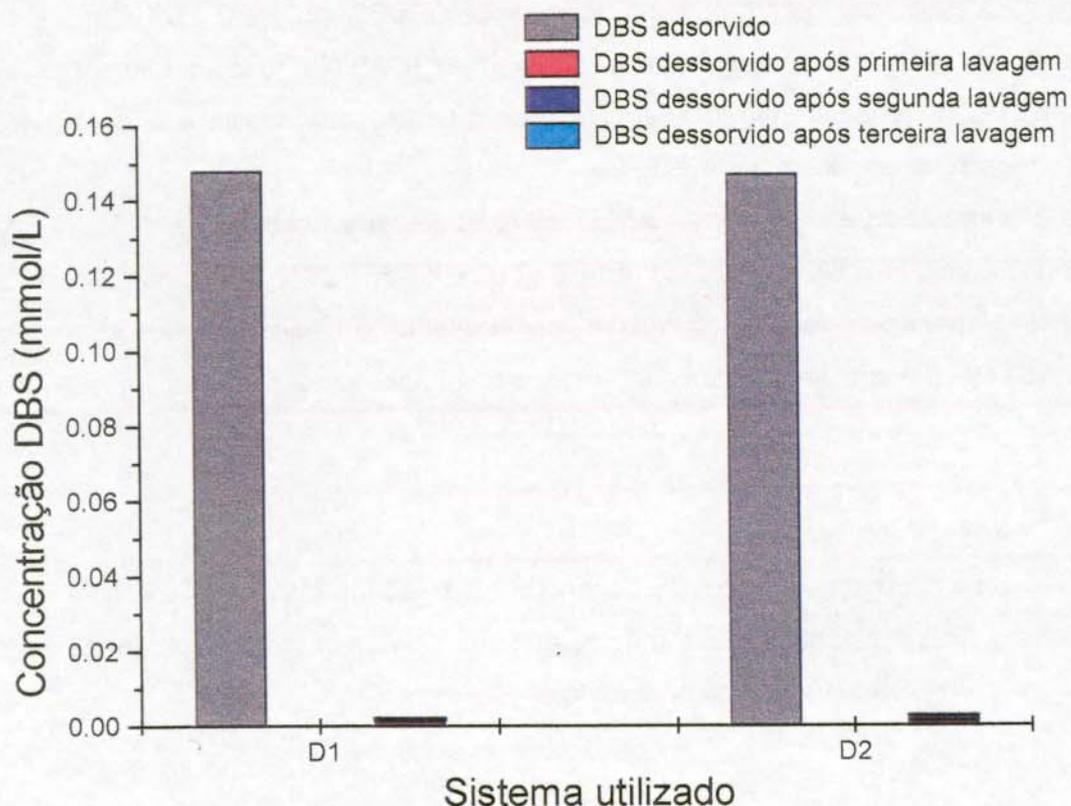


Figura 33. Gráfico da concentração de DBS em função dos sistemas utilizados para experimentos de adsorção de DBS ( $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) em crisotila (4,0 g). Os sistemas D1 e D2 correspondem a replicatas de experimentos realizadas sem aeração externa. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Tabela 8. Balanço de massa para sistemas com concentração da solução inicial de DBS igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L. Os sistemas D1 e D2 correspondem a replicatas de experimento. Os valores são médias de triplicata de medida e triplicata de amostra

Sistema	Aeração externa	Concentração	Concentração	$\Sigma$ DBS dessorvido (3 lavagens)	Diferença
		de DBS no sobrenadante ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	estimada na superfície da crisotila ( $\times 10^{-3}$ mol/L)		
D1	Não	0,012	0,14	0,0022	0,138 (98%)
D2	Não	0,013	0,14	0,0029	0,137 (98%)
				Média	$98 \pm 0 \%$

O experimento com concentração inicial de DBS igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L mostrou resultados semelhantes aos obtidos anteriormente. Neste caso, a diferença calculada entre o DBS (supostamente) adsorvido na superfície da crisotila e o dessorvido após lavagens sucessivas em água é de 98%.

Nota-se que a concentração de surfactante no sobrenadante após 24 horas em contato com a crisotila sofreu uma redução de cerca de 92% com relação à concentração inicial. Supondo-se que o processo em questão envolva apenas adsorção, este surfactante deveria ser dessorvido (pele em menos parte dele) na água, o que não ocorre.

Resumindo:

Se a diferença entre o DBS adsorvido e dessorvido é superior a 90%:

1. o surfactante não é removido da superfície da crisotila na presença de ar, ou
2. o DBS está sendo consumido.

#### IV.3.3 REAÇÕES CONDUZIDAS COM AGITAÇÃO MECÂNICA

Como observado nos ensaios de planejamento fatorial, o ar mostrou ser importante para a redução da concentração de DBS em soluções contendo crisotila. O borbulhamento de ar nestes sistemas, além da incorporação do ar, promove a agitação e, conseqüentemente, aumenta o contato das fibras com o surfactante.

No caso de termos um processo tipicamente adsortivo, esta agitação via aeração pode ser substituída, sem maiores conseqüências, por outro meio que favoreça a interação da crisotila com o DBS.

Neste experimento, pretendeu-se verificar o comportamento de sistemas contendo DBS em presença de crisotila, os quais foram mantidos sob agitação mecânica ao invés de borbulhamento direto de ar. Para processos adsortivos, a agitação mecânica sem incorporação de ar não deveria influenciar nos valores obtidos para redução da concentração de DBS. Note-se que a agitação mecânica foi feita ao ar, de modo que o oxigênio pôde ser incorporado ao sistema.

Os resultados obtidos para as reações conduzidas apenas com agitação mecânica, em placa de agitação com agitador de teflon, são apresentados na Figura 34 e correspondem a replicatas de experimento realizadas em dias diferentes.

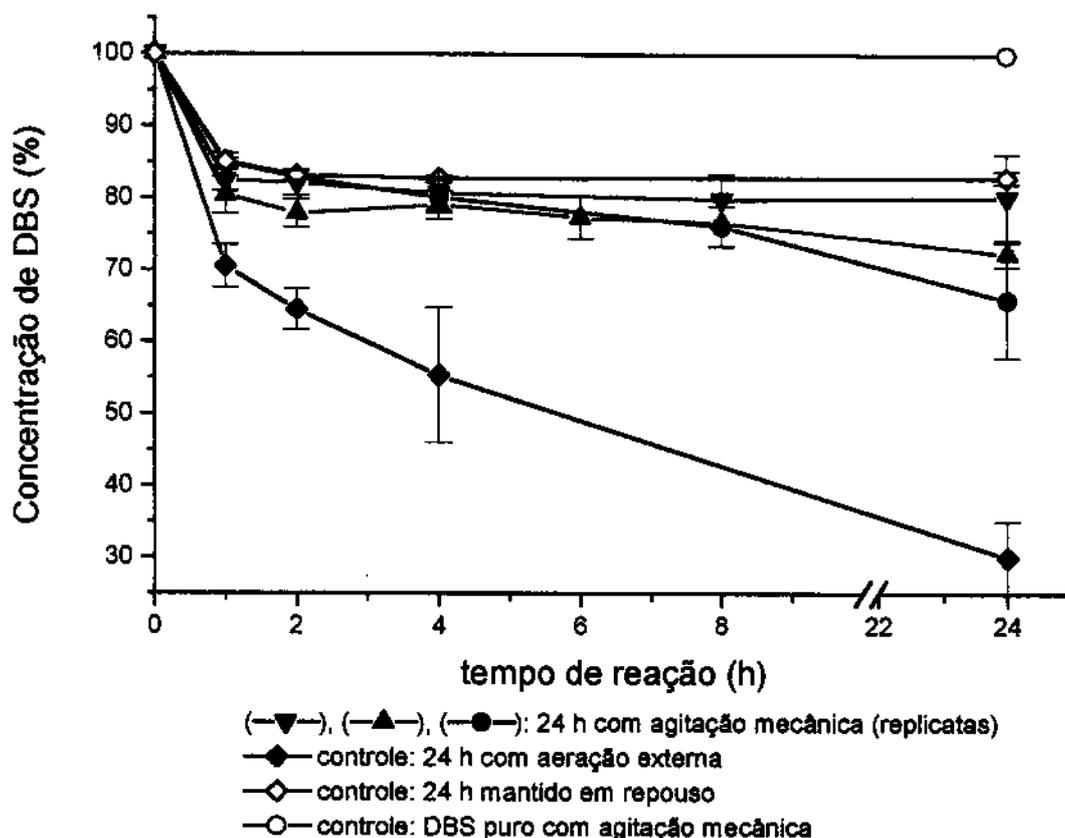


Figura 34. Gráfico de concentração de DBS (em %) em função do tempo (em horas) para reações conduzidas com agitação mecânica. Para efeito de comparação, são apresentadas as curvas controle tanto para a solução pura do surfactante (sem crisotila), quanto para o sistema conduzido com aeração externa. Foram utilizados 250 mL de solução de surfactante com concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Os resultados correspondem a média de triplicata de experimento e triplicata de medida.

Observa-se que todos os sistemas estudados apresentaram uma redução em torno de 20% na concentração de surfactante. Os resultados das replicatas são reprodutíveis, sendo muito próximos do valor obtido para o ensaio em que a reação foi conduzida sem aeração externa e sem agitação (mantido em repouso). O sistema contendo apenas DBS não apresentou variação na concentração, quando mantido sob agitação.

Entretanto, todos os resultados apresentam uma redução da concentração de surfactante menor do que a observada no caso da reação ser conduzida com aeração externa (controle).

Por outro lado, foi realizado experimento com concentração inicial de surfactante igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L em que se observou uma redução da concentração inicial de surfactante da ordem de 87%, semelhante à obtida para sistemas com aeração externa.

Observou-se que durante os experimentos com agitação mecânica, as fibras que ficaram em contato com DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) adquiriram uma coloração esbranquiçada no decorrer da reação, podendo-se notar que a crisotila fica envolta por uma substância "gelatinosa", o que não é observado para sistemas com aeração.

A crisotila utilizada no primeiro caso, depois de seca em estufa, foi analisada através de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e teve sua área superficial determinada.

A Figura 35 apresenta uma micrografia eletrônica representativa obtida para a amostra de crisotila após contato com DBS sob agitação mecânica.



Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão obtida para fibras de crisotila após reação com DBS, sistema com agitação mecânica. (FMC – LME/IF/USP)

Nota-se que não há nenhum depósito de material na superfície das fibras após a reação, quando comparado com a micrografia da fibra apenas jateada (Figura 9). Na observação da amostra de crisotila por microscopia eletrônica de transmissão observou-se a presença de uma "nuvem" em torno das fibras, que desaparecia (como se borbulhasse) rapidamente no feixe de elétrons (borbulhou).

A área superficial da crisotila após a reação foi de  $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , cerca de 4 vezes menor que a da crisotila jateada, indicando que as fibras estejam, possivelmente, recobertas com alguma substância.

O difratograma de raios X obtido foi similar ao da crisotila apenas jateada, apresentando os mesmos picos.

#### Resumindo:

Soluções concentradas de DBS apresentam concentração final menor na presença de aeração externa do que quando são apenas agitadas.

#### IV.3.4 REAÇÕES CONDUZIDAS NA AUSÊNCIA DE OXIGÊNIO

Os resultados apresentados para os experimentos conduzidos com agitação mecânica indicaram que a presença de ar faz com que haja uma maior remoção de DBS quando em presença de crisotila. Desta forma, experimentos conduzidos na ausência total de ar deveriam levar a uma redução mínima da concentração de DBS, o que seria uma confirmação da capacidade catalítica da fibra.

Os resultados obtidos para os sistemas conduzidos na ausência de oxigênio são apresentados na Figura 36 (página seguinte).

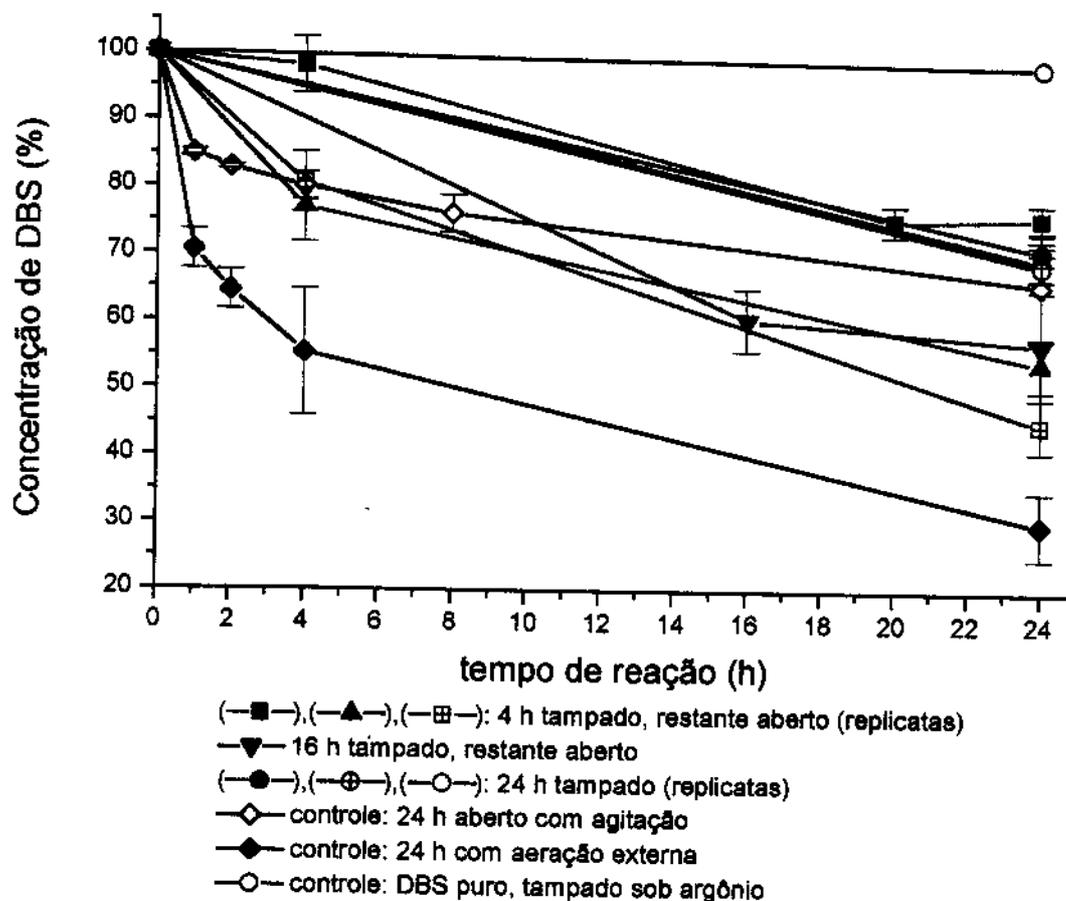


Figura 36. Gráfico de concentração de DBS (em %) em função do tempo (em horas) para reações conduzidas na ausência de oxigênio. Os sistemas foram mantidos tampados por 4 horas (curvas em vermelho), 16 horas (curva em verde), os quais após os respectivos tempos de reação foram deixados abertos até 24 horas e experimentos mantidos por 24 horas tampados (curvas em azul). Para efeito de comparação, são apresentadas as curvas controle tanto para a solução pura do surfactante (sem crisotila), quanto para o sistema aberto conduzido com agitação mecânica. Foram utilizados 250 mL de solução de surfactante com concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Temperatura = 25 °C. Os resultados correspondem a médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.

Observa-se que todos os sistemas apresentaram alguma redução na concentração de DBS. O comportamento destes sistemas é bastante semelhante ao obtido para o sistema que foi agitado mecanicamente, como se o ar não tivesse sido removido.

A solução de surfactante que foi mantida sob atmosfera de argônio não apresenta redução na concentração após 24 horas.

#### IV.3.5 MEDIDA DO VOLUME DE GÁS DESPRENDIDO

A análise dos resultados anteriores evidenciam que o fenômeno que ocorre entre a crisotila e o DBS deva ser catalítico e não apenas adsorptivo. No entanto não foi identificado nenhum produto de reação através das técnicas empregadas. Sabe-se que um dos produtos da reação de degradação do DBS é  $\text{CO}_2$ , que em meio alcalino (nosso caso) estaria presente na forma de  $\text{CO}_3^{2-}$ . O carbonato poderia reagir com cátions do meio e precipitar. Supondo-se que este precipitado pudesse permanecer na superfície da crisotila, decidiu-se acidificar o meio e quantificar o volume de gás desprendido.

Os resultados obtidos para a leitura do volume de gás desprendido da superfície da crisotila quando em contato com ácido clorídrico fumegante são apresentados na tabela abaixo.

**Tabela 9.** Volume de gás desprendido da superfície de crisotila em meio ácido. Massa de crisotila utilizada = 0,500 g. Volume de ácido = 15 mL. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Crisotila	Volume desprendido (mL)
Após reação com DBS	0,18±0,03
Natural (jateada)	0,03±0,01

Observa-se que a crisotila após ter sido empregada na reação com DBS libera um volume de gás ( $\text{CO}_2$ ) cerca de 6 vezes maior quando comparada à crisotila sem uso. No segundo caso, a quantidade de  $\text{CO}_2$  desprendida é tão pequena que torna-se difícil coletá-lo com a seringa.

O experimento foi realizado também utilizando-se fibras de crisotila jateadas as quais foram previamente borbulhadas em ar (4,0 g em 250 mL de água, vazão de 40 mL/s por 4 horas). Os volumes de gás obtidos foram similares aos obtidos para crisotila jateada.

## IV.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA

Uma vez tendo-se confirmado que o processo que ocorre entre o dodecilbenzenosulfonato de sódio e a crisotila é catalítico, avaliou-se a eficiência catalítica desta reação.

### IV.4.1 REUTILIZAÇÃO DA CRISOTILA

A partir dos resultados apresentados nos ensaios exploratórios, decidiu-se verificar o comportamento do sistema contendo 4,0 g de crisotila frente a reaproveitamentos sucessivos na reação de degradação de surfactante com duração de 2 horas visto que resultados anteriores indicaram que a partir deste tempo a redução é praticamente constante. Este experimento é relevante para testar a eficiência catalítica da crisotila em ciclos de reação.

Os resultados obtidos para sistemas com concentração inicial de DBS igual a  $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L são apresentados na Figura 37.

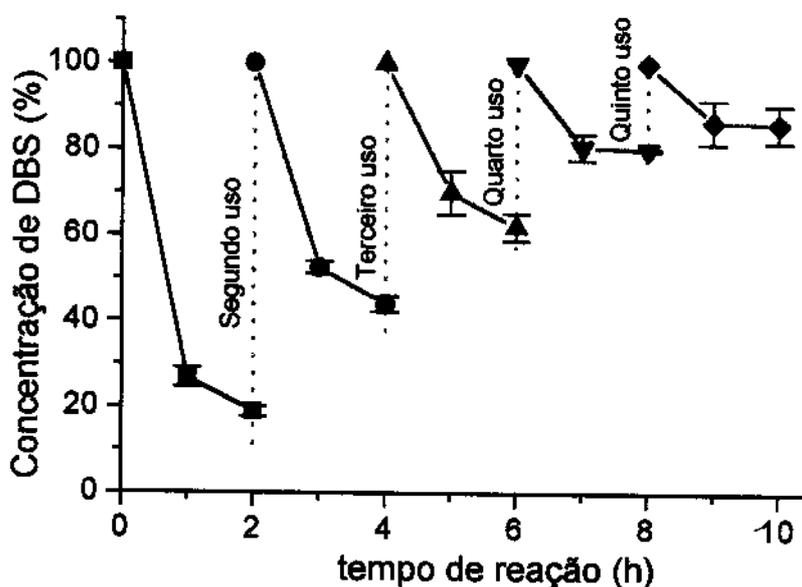


Figura 37. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo para reações de reaproveitamento de crisotila pura (4,0 g) em degradações sucessivas de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L), com aeração externa, sem radiação UV (luz solar). Temperatura = 25 °C. Média de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Observa-se que a crisotila apresenta atividade na degradação de DBS para as cinco utilizações em que foi testada.

Para o caso de utilização de solução de surfactante com concentração inicial igual a  $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L, a crisotila apresenta atividade catalítica ainda em sua quinta utilização, onde ocorre uma redução de 15% na concentração de DBS nos sistemas aerados.

Os resultados obtidos para sistemas com concentração inicial de DBS igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L são apresentados na Figura 38.

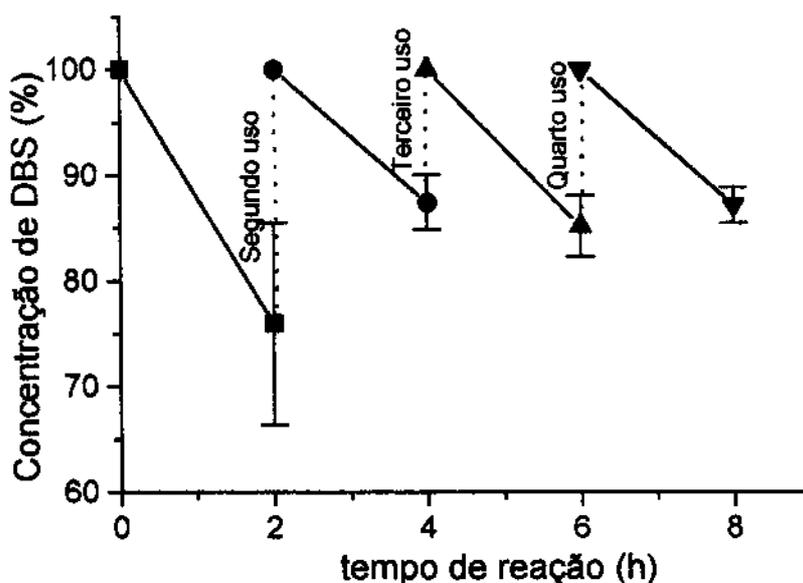


Figura 38. Gráfico da concentração de DBS em função do tempo para reações de reaproveitamento de crisotila pura (4,0 g) em degradações sucessivas de DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L), com aeração externa, sem radiação UV (luz solar), à temperatura ambiente. Média de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Para o sistema contendo DBS com concentração inicial igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L foram realizados apenas três reaproveitamentos, sendo que a partir da segunda utilização nota-se que a redução na concentração de surfactante estabiliza-se em torno de 15%.

Os resultados obtidos viabilizam a reutilização de crisotila nas reações de degradação de DBS.

#### IV.4.2 ENSAIO DE SIMULAÇÃO DE PRATOS TEÓRICOS

A aplicação prática do sistema contendo crisotila em reações de degradação de DBS apenas torna-se viável se o processo for realizado de modo contínuo, e não em batelada. Este experimento foi realizado com o intuito de se verificar o comportamento da solução de surfactante em um sistema que simula pratos teóricos em um reator.

Os resultados obtidos no ensaio são apresentados na Figura 39.

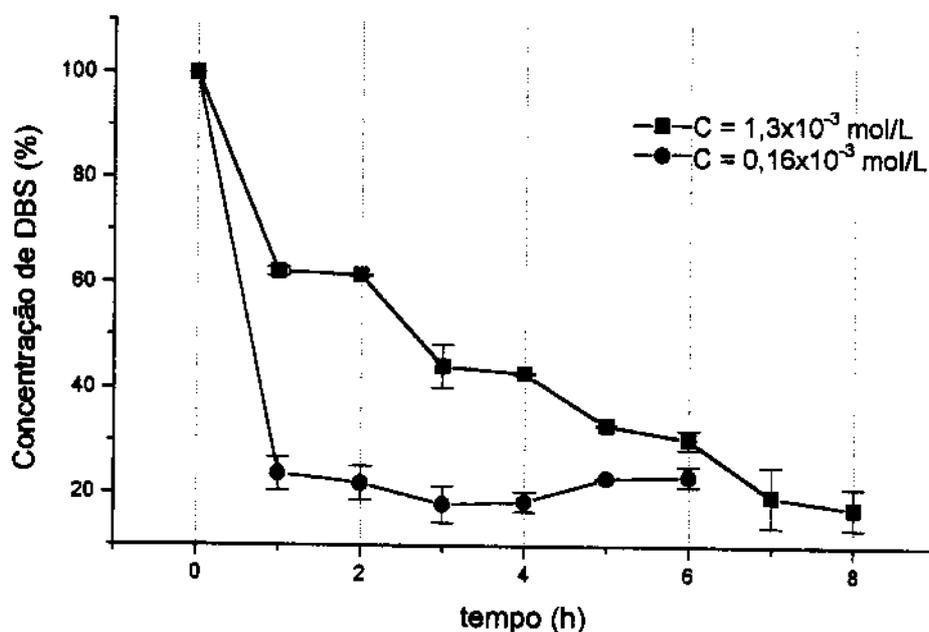


Figura 39. Gráfico da degradação de DBS com crisotila (4,0 g) em função do tempo, à temperatura ambiente, com aeração externa. As linhas tracejadas indicam os estágios, em que a solução foi filtrada e transferida para novo béquer contendo crisotila (4,0 g) sem uso prévio.

Observa-se que as soluções de DBS são degradadas quando submetidas a estágios sucessivos contendo crisotila não utilizada.

Nota-se que em quatro estágios chegou-se ao mínimo detectável de surfactante para a concentração de  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L. No caso em que se utilizou DBS com concentração inicial igual a  $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L foi necessário apenas um estágio para que o mínimo fosse atingido.

Os resultados obtidos permitem estimar o número de pratos teóricos que seriam necessários no desenvolvimento de um reator para um processo contínuo de degradação.

#### IV.4.3 CÁLCULO DO NÚMERO DE *TURNOVER*

A eficiência de um catalisador pode ser medida pelo cálculo do número de *turnover* (NT), que é dado pela equação<sup>91</sup> :

$$NT = \frac{\text{moles de produto formado}}{\text{moles de catalisador}}$$

Para efeito de cálculo, consideramos o número de moles de produto formado como sendo igual ao número de moles de DBS consumido na reação.

O número de moles de catalisador envolvidos no processo foi assumido como sendo o número de sítios ativos da crisotila. Segundo Zalma e colaboradores<sup>82</sup>, têm-se 3,4% dos sítios ativos básicos da crisotila envolvidos na formação de radicais hidroxila (OH•) pela redução de oxigênio sobre a superfície da crisotila. Esta formação é uma função destes sítios superficiais doadores de elétrons e é da ordem de  $10^{17}$  OH•/g. O número de moles de radicais envolvidos na reação é então de  $1,66 \times 10^{-7}$  mol por grama de crisotila.

A Tabela 10 apresenta os valores de número de *turnover* calculados para os ensaios de reaproveitamento sucessivo de crisotila e para o de simulação de pratos teóricos.

**Tabela 10.** Número de *turnover* (NT) calculado para os ensaios de reaproveitamento de crisotila e para o de simulação de pratos teóricos. Os números entre parênteses no ensaio de simulação de pratos teóricos correspondem às concentrações iniciais de surfactante utilizadas em cada ensaio. Massa de crisotila = 4,0 g, volume de solução de surfactante = 250 mL.

SISTEMA		NT
<i>Reaproveitamentos Sucessivos para [DBS] = 0,16x10<sup>-3</sup> mol/L</i>	Primeira utilização	49
	Segunda utilização	40
	Terceira utilização	23
	Quarta utilização	12
	Quinta utilização	9
<i>Reaproveitamentos Sucessivos para [DBS] = 3,1x10<sup>-3</sup> mol/L</i>	Primeira utilização	280
	Segunda utilização	147
	Terceira utilização	173
	Quarta utilização	150
<i>Simulação de pratos teóricos</i>	Primeiro estágio (1,3x10 <sup>-3</sup> mol/L)	196
	Segundo estágio (1,3x10 <sup>-3</sup> mol/L)	287
	Terceiro estágio (1,3x10 <sup>-3</sup> mol/L)	352
	Quarto estágio (1,3x10 <sup>-3</sup> mol/L)	412
	Primeiro estágio (0,16x10 <sup>-3</sup> mol/L)	53
	Segundo estágio (0,16x10 <sup>-3</sup> mol/L)	49
	Terceiro estágio (0,16x10 <sup>-3</sup> mol/L)	47

Em todos os casos os valores calculados de *turnover* são bem maiores que 1 (um), indicando que a reação em questão é catalítica.

No caso dos ensaios de reaproveitamentos sucessivos, o número de *turnover* global da reação pode ser calculado como sendo a soma dos números de *turnover* calculados para cada estágio. Desta forma, temos NT igual a 133 e 750 para as soluções com concentração inicial de DBS igual a  $0,16 \times 10^{-3}$  e  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L, respectivamente.

A Tabela 11 apresenta os valores de número de *turnover* calculados para todos os sistemas investigados no planejamento fatorial.

**Tabela 11.** Valores de número de *turnover* (NT) calculados a partir do número de moles de DBS consumidos, para todos os sistemas investigados através do planejamento fatorial.

Massa de crisotila (g)	Vazão de ar (x40mL/s)	SISTEMA		Número de <i>turnover</i> (NT)		
		DBS ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	T (°C)	1h	2h	4h
1	0	0,15	25	88,37	103,48	117,85
1	0	0,15	40	80,86	110,47	124,50
1	1	0,15	25	5,72	34,01	41,37
1	1	0,15	40	27,10	36,82	43,11
1	3	0,15	25	6,88	39,49	42,97
1	3	0,15	40	30,95	40,56	41,58
4	0	0,15	25	21,08	32,74	40,71
4	0	0,15	40	40,78	47,07	49,93
4	1	0,15	25	9,73	41,56	43,89
4	1	0,15	40	48,97	51,36	51,87
4	3	0,15	25	44,29	50,45	52,24
4	3	0,15	40	47,57	50,87	52,96
1	0	3,1	25	346,72	424,42	419,53
1	0	3,1	40	7,18	106,76	270,33
1	1	3,1	25	190,91	231,39	299,38
1	1	3,1	40	141,86	196,13	236,67
1	3	3,1	25	256,32	273,04	280,27
1	3	3,1	40	246,90	304,63	348,31
4	0	3,1	25	255,88	312,53	321,24
4	0	3,1	40	63,01	78,60	109,13
4	1	3,1	25	414,30	513,55	663,40
4	1	3,1	40	240,11	323,04	408,58
4	3	3,1	25	294,29	376,01	388,22
4	3	3,1	40	363,31	431,12	533,79

Observa-se que todos os valores de número de *turnover* calculados para os ensaios do planejamento fatorial são bem maiores que 1 (um).

Ressalta-se que os resultados obtidos para os ensaios do planejamento fatorial em que se utilizou concentração inicial de surfactante igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L são da ordem de 300 ou maiores (marcados em negrito na Tabela 11). Este resultado era esperado, visto que o número de *turnover* é calculado, como dito anteriormente, a partir do número de moles de produto consumido. Uma maior quantidade de moles disponível no meio reacional faz com que este número aumente.

No caso da reação de degradação de DBS ( $0,16 \times 10^{-3}$  mol/L) utilizando-se aeração externa, sem radiação ultravioleta (apresentado nos ensaios exploratórios, conf. IV.1.2) para a quantidade de crisotila utilizada, 4,0 g, o número de moles de sítios ativos é de  $6,6 \times 10^{-7}$  mol. O número de moles de DBS consumidos nesta reação foi de  $3,8 \times 10^{-5}$  mol, resultando em um número de *turnover* de **58**. Mesmo se fossem considerados os sítios ativos totais (e não só os referentes à hidroxila), o número de *turnover* seria de 2.

#### IV.4.4 USO DE CRISOTILA COM OUTRAS CLASSES DE SURFACTANTES

Crisotila mostrou-se como um excelente material na degradação de DBS, um surfactante aniônico. Realizaram-se alguns ensaios exploratórios para avaliar seu comportamento frente a outras classes de surfactante. Escolheu-se um surfactante não iônico e um catiônico, ambos contendo anel aromático em sua molécula para que o monitoramento das reações fosse feito através de medidas no ultravioleta. As condições experimentais escolhidas foram as mesmas em que se obtiveram os resultados mais significativos para o DBS.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados com os surfactantes não iônico TRITON X-45 (octil-fenoxi polietoxi-etanol) e catiônico HERQUAT 3500 são apresentados nas Figura 40 e Figura 41, respectivamente.

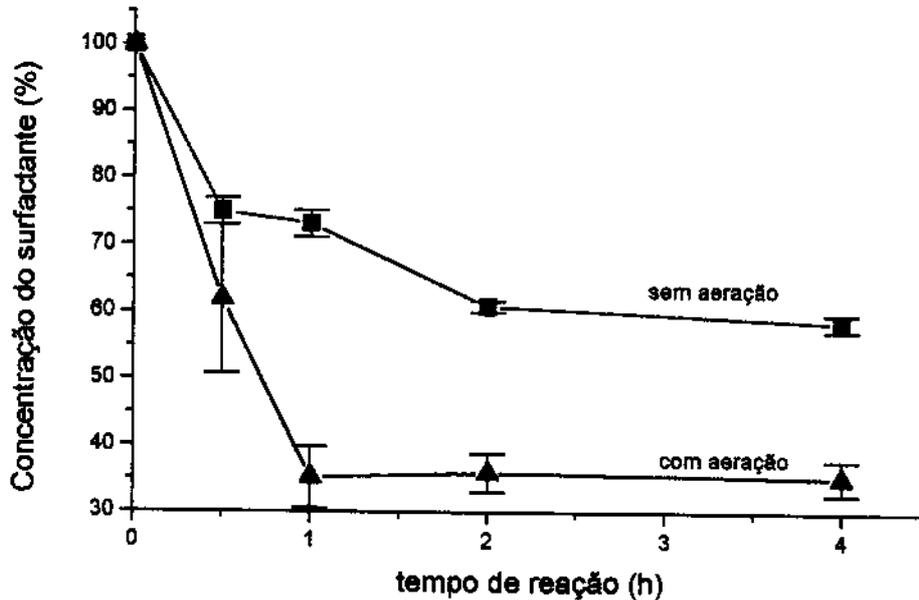


Figura 40. Gráfico da concentração de TRITON X-45 em função do tempo, para a reação de degradação do surfactante com crisotila (4,0 g), à temperatura ambiente, com e sem aeração externa, sem luz solar incidente. Concentração inicial de surfactante igual a 50 ppm. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

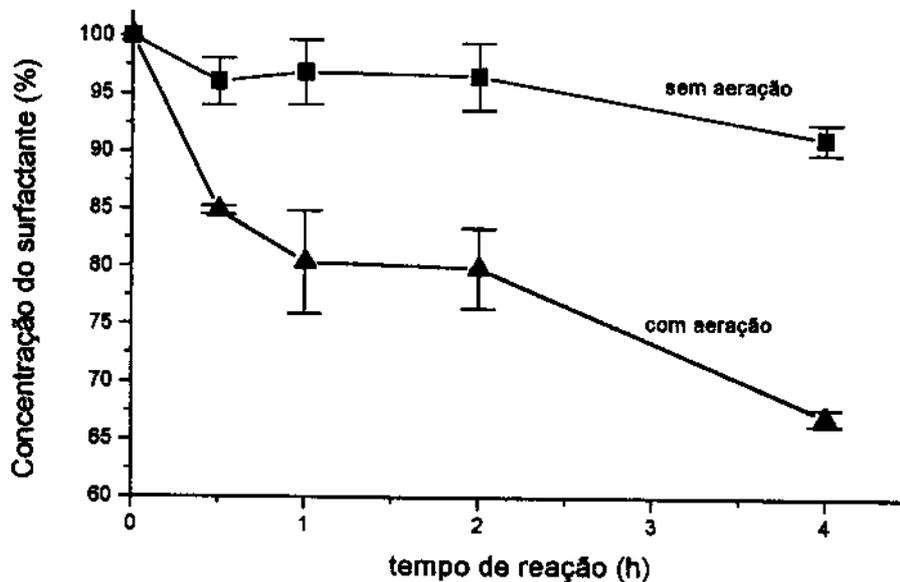


Figura 41. Gráfico da concentração de HERQUAT 3500 em função do tempo, para a reação de degradação do surfactante com crisotila (4,0 g), à temperatura ambiente, com e sem aeração externa, sem luz solar incidente. Concentração inicial de surfactante igual a 50 ppm. Médias de triplicata de medida e triplicata de amostra.

Crisotila apresenta atividade na degradação dos surfactantes não iônico e catiônico investigados.

Pode-se observar que as soluções de surfactante sofreram uma redução de até 65% (TRITON X-450) e 35% (HERQUAT 3500) da concentração inicial, para os sistemas em que utilizou-se aeração externa. Em ambos os casos as reações conduzidas com aeração externa levaram a uma taxa de redução na concentração inicial dos surfactante superior a 30%.

No caso do surfactante não iônico, a reação parece estabilizar-se após duas horas, enquanto o mesmo não é observado para o surfactante catiônico.

#### IV.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR INTRODUÇÃO VIA MEMBRANA (MIMS)

Mesmo tendo-se verificado o comportamento catalítico da crisotila em reações de degradação de DBS e avaliado sua eficiência catalítica, até o momento nenhuma das técnicas empregadas permitiu a identificação e caracterização dos produtos de reação. O único indicativo de que havia (pelo menos) um produto presente foi dado pela experimento de medida de volume de gás desprendido.

Quantificou-se os produtos de reação via Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (MIMS). Não consta da literatura nenhum método analítico envolvendo esta técnica para determinação de produtos de degradação de surfactante. Toda a metodologia envolvida nos experimentos foi desenvolvida em conjunto com a Dra. Maria Anita Mendes, junto ao Laboratório de Espectrometria de Massas do Prof. Dr. Marcos N. Eberlin (Instituto de Química /UNICAMP).

Foram obtidos espectros de massas (faixa de varredura de  $m/z$  35 a 400) para os sistemas contendo crisotila em contato com DBS de concentrações iniciais iguais a  $0,15 \times 10^{-3}$  e  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e para o controle com crisotila em água (controle).

A Figura 42 apresenta o espectro de massas obtido após 2 horas para o sistema contendo DBS com concentração inicial igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L. No detalhe tem-se a ampliação da faixa entre  $m/z$  35 a 50. Os demais espectros não são mostrados por apresentarem comportamento similar.

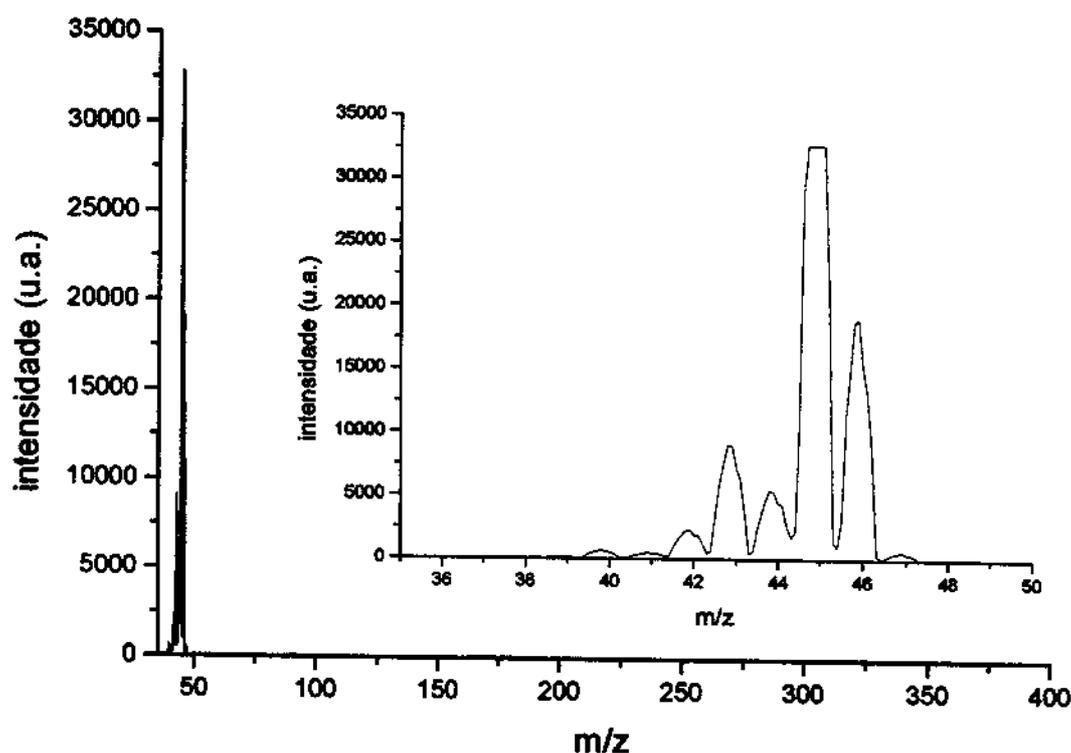


Figura 42. Espectro de massas entre  $m/z$  35 e 400 obtido para DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) após duas horas de reação com crisotila, com aeração externa, sem luz solar. No detalhe observa-se a expansão da faixa entre 35 e 50.

O espectro de massas obtido após 2 horas para o DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) em contato com crisotila (com aeração externa) apresenta picos em  $m/z$  (razão massa/carga) 40, referente ao argônio (controle interno do aparelho) e 44, referente ao dióxido de carbono, e em  $m/z$  42, 43, 45 e 46, referentes ao álcool etílico<sup>xviii</sup> utilizado para romper a espuma formada durante a reação.

O único composto de interesse que pôde ser identificado foi o dióxido de carbono ( $m/z$  44). Foi então utilizado o modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) para acompanhamento cinético da reação, através da obtenção de espectros de massas com monitoramento dos sinais de  $m/z$  40 e 44 em função do tempo (4 horas de reação), para

<sup>xviii</sup> <http://webbook.nist.gov>

todos os sistemas estudados. Ao final deste tempo os sistemas foram acidificados até pH 2,5. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 43.

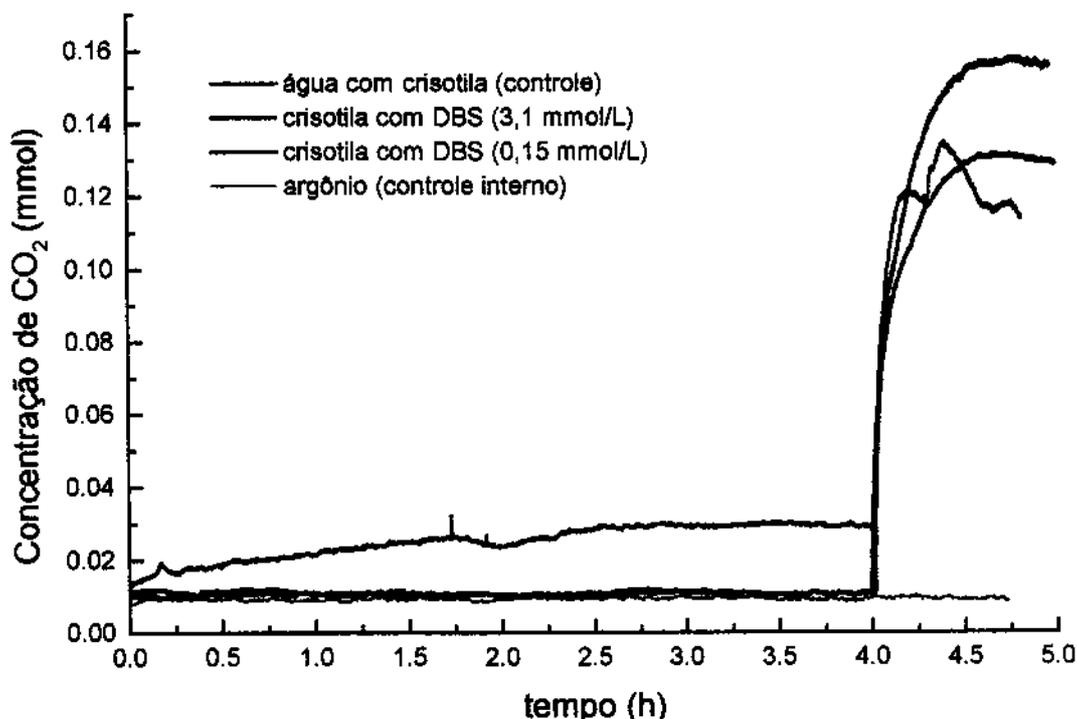


Figura 43. Gráfico de concentração de CO<sub>2</sub> em função do tempo, obtido através de medida em espectrômetro de massas, para sistemas contendo apenas água e crisotila (controle) e DBS (concentração inicial de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila. Experimentos realizados com aeração externa, à temperatura ambiente. Após 4 horas as soluções foram acidificadas a pH 2,5 com HCl concentrado.

Observa-se que tanto para o controle quanto para o sistema contendo DBS com concentração inicial  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L não aparece sinal de CO<sub>2</sub> durante as quatro horas em que o sistema foi monitorado. O sistema contendo DBS com concentração inicial igual a  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L apresenta um comportamento distinto, em que pode-se notar a formação de CO<sub>2</sub> desde o início da reação.

Quando o meio é acidificado ocorre a liberação imediata do gás para todos os sistemas estudados. Esta liberação pode ser observada através do aumento da intensidade do íon de m/z 44 referente ao CO<sub>2</sub>.

Analisando-se os picos obtidos após a adição do ácido, observa-se que a solução contendo DBS com concentração inicial igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L apresenta maior intensidade que o pico obtido para o controle contendo apenas água e crisotila. No caso do DBS com concentração  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L, o valor obtido é menor do que o do controle e do sistema com DBS  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L. Como o sistema é mantido aberto durante toda a

reação com borbulhamento de ar, apenas parte do  $\text{CO}_2$  formado permanece em solução na forma de  $\text{CO}_2$  aquoso ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), o restante é arrastado pelo ar. Quando o meio é acidificado após 2 horas, a quantidade de gás presente não corresponde à quantidade real.

O modo encontrado de *capturar* o  $\text{CO}_2$  formado foi tornar o pH básico (13,5) com a adição de NaOH (diluído) às soluções antes da adição da crisotila. Desta forma, o equilíbrio fica deslocado para a formação de  $\text{CO}_3^{2-}$  em pH alcalino, sendo o  $\text{CO}_2$  liberado somente após a adição de ácido. A Figura 44 apresenta os gráficos de monitoramento obtidos para os três sistemas estudados anteriormente e para o sistema em que substituiu-se a aeração externa por agitação mecânica.

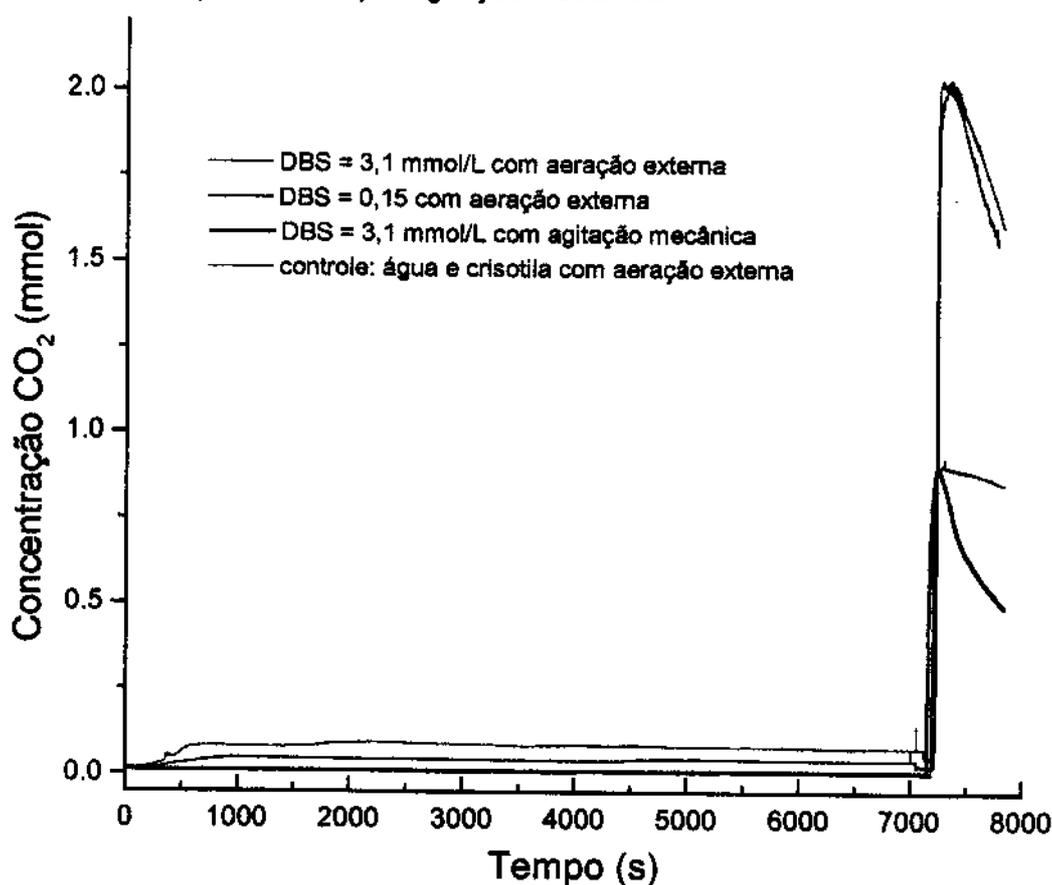


Figura 44. Gráfico de concentração de  $\text{CO}_2$  em função do tempo, obtido através de medida em espectrômetro de massas, para sistemas contendo apenas água e crisotila (controle) e DBS (concentração inicial de  $3,1 \times 10^{-3}$  e  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila, ambos com aeração externa, e sistema contendo DBS ( $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L) com crisotila que foi agitado mecanicamente. Todos os sistemas tiveram o pH ajustado em 13,5 no início do experimento e após 2 horas as soluções foram acidificadas a pH 2,5.

Observa-se que todos os sistemas estudados apresentam liberação imediata de  $\text{CO}_2$  quando o meio é acidificado. Esta liberação para os sistemas contendo DBS foi cerca de 100% maior que para o sistema contendo apenas água e crisotila.

Podemos afirmar que todo  $\text{CO}_2$  desprendido do meio é devido à sua formação pela reação. No caso da reação que foi mantida com agitação mecânica, a liberação de dióxido de carbono foi similar à obtida para o sistema controle, o que indica que neste sistema não se tem a formação de dióxido de carbono devido a reação.

## V. Discussão

---

"Aqui é que a arte daquele que fala aparece [...]:  
exaltar as coisas pequenas, avivar as lânguidas,  
fazer romper as do solo,  
dar àquelas coisas que não são tristes nem penosas pena a tristeza.  
Pois quais seriam a virtude e a arte daquele que fala ou escreve  
se as coisas se mostrassem, dignas, alegres, tristes e grandes  
por sua própria natureza, e não por arte e engenho  
desse mesmo que fala ou escreve?"  
Robortelo. In: *Librum Aristoteles. Da Arte Poetica Explicationes.*

Os resultados apresentados na seção anterior levam a crer que o processo de redução da concentração de DBS é catalítico. No entanto existe há tempo na literatura controvérsia acerca da natureza da interação entre moléculas e materiais como crisotila, que podem ser adsorventes e/ou catalisadores. Para esclarecer esta questão, interpretamos os resultados supondo que o processo envolvido seja apenas adsortivo. Na discussão mostramos que isto é impossível e propomos um mecanismo para a interação da crisotila com o DBS.

### V.1 INTERPRETAÇÃO DO PROCESO COMO ADSORTIVO

Todos os resultados apresentados anteriormente mostraram que a remoção de DBS continua aumentando quando em contato com a crisotila, por até 24 horas, sem que uma concentração de equilíbrio do surfactante fosse atingida. Este fato inviabilizou a análise dos sistemas através de isotermas de adsorção, como é feito para os casos apresentados de adsorção de DBS sobre carvão ativo, alumina e caulinita.

Uma exceção é observada na Figura 34, em que são apresentados os resultados obtidos para experimentos conduzidos com agitação mecânica em substituição à aeração externa, os quais são comparados com o sistema que foi deixado em repouso. Para estes dois casos (parece que) um equilíbrio de adsorção foi atingido após 24 horas. Calcularam-se as quantidades de DBS adsorvidas (ou removidas) por grama de crisotila utilizada para ambos os casos. Os resultados são apresentados na Figura 45 (página seguinte).

Observa-se que, para o caso em que agitação mecânica foi utilizada, a adsorção de DBS atingiu um máximo em  $3,9 \times 10^{-5}$  mol/g e para o sistema em repouso em  $3,3 \times 10^{-5}$  mol/g. Em ambos os casos a concentração residual de DBS encontra-se acima da C.M.C.

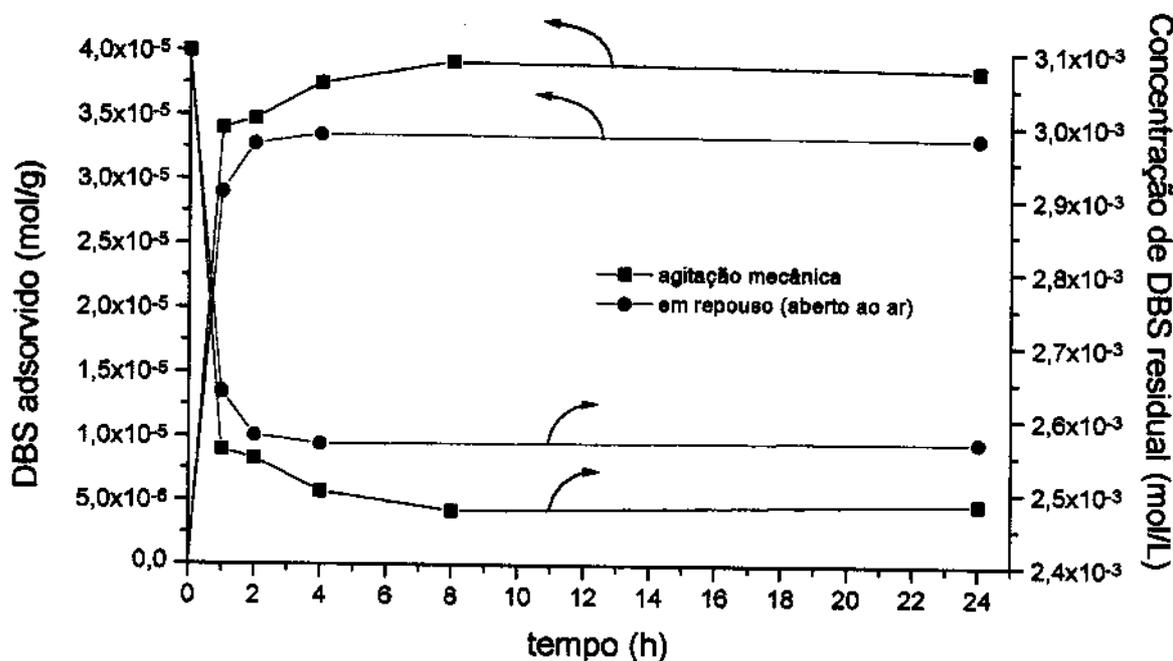


Figura 45. Isoterma de pseudo-adsorção de DBS (mol/g) a 25 °C, para concentração inicial de DBS  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L e 4,0 g de crisotila. Experimentos realizados com agitação mecânica e em repouso (aberto ao ar). Médias de triplicata de amostra e triplicata de medida.

A adsorção de Gibbs ( $\Gamma$ ) fornece a quantidade de DBS adsorvida em função da área superficial e é dada por:

$$\Gamma = \frac{Q_{ads}}{A}$$

onde  $Q_{ads}$  é a quantidade de DBS adsorvido na superfície da crisotila (mol) e  $A$  é a área superficial da crisotila obtida por adsorção de  $N_2$  ( $16 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Conhecendo-se então a quantidade de DBS adsorvido nestes dois casos, efetuamos a estimativa teórica da adsorção de uma monocamada de DBS na superfície da crisotila. Para tanto, a molécula de DBS foi modelada<sup>xix</sup> e se obteve como raio teórico da base o valor de  $5,78 \text{ \AA}$ . A área da molécula para um empacotamento denso ( $D^2$ ) é  $133,6 \text{ \AA}^2 = 1,37 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  por molécula. Para o caso das moléculas estarem

<sup>xix</sup> Os cálculos foram realizados pelo aluno de doutorado Hermes Fernandes de Souza. A geometria da molécula foi otimizada em nível Hartree-Fock[xx], utilizando um conjunto de funções de base STO-3G[xx]. O valor de  $a_0$  (raio) foi obtido calculando o volume molecular e igualando-o ao volume de uma esfera ( $4/3 \pi r^3$ ). O volume molecular foi estimado a partir das coordenadas cartesianas dos átomos da geometria otimizada. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian/94[xx].

empacotadas densamente em posição vertical sobre a superfície teríamos  $7,3 \times 10^{17}$  moléculas de DBS por  $m^2$ . Desta forma, a quantidade máxima de DBS adsorvido (monocamada) é de  $1,21 \times 10^{-6}$  mol. $m^{-2}$ . Nota-se que o cálculo proposto é para uma situação ótima de adsorção.

Temos que a quantidade de DBS adsorvida para o caso em que se utilizou agitação mecânica e para aquele que foi deixado em repouso é de  $2,4 \times 10^{-6}$  e  $2,1 \times 10^{-6}$  mol/ $m^2$ , respectivamente. Isto nos fornece um recobrimento de 200% da superfície da crisotila, ou seja, a formação de uma bicamada.

Podemos calcular também a adsorção de Gibbs a partir da área superficial específica teórica da crisotila, estimada a partir de seus parâmetros geométricos. Considerando cada fibrila como um cilindro de comprimento  $h$  e raio  $r$  ( $25 \text{ nm} = 25 \times 10^{-7}$  cm), para a densidade de  $2,54 \text{ g/cm}^3$ , temos que:

$$\text{Área superficial (S)} = \text{área do cilindro} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \quad (1)$$

$$\text{O volume do cilindro (V)} \text{ é dado por:} \quad \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (2)$$

$$\text{Substituindo-se pela densidade, } \rho: \quad h = m \cdot \pi^{-1} \cdot r^{-2} \cdot \rho^{-1} \quad (3)$$

Substituindo (3) em (1), temos:

$$S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot m \cdot \pi^{-1} \cdot r^{-2} \cdot \rho^{-1} = 2 / r \cdot \rho = 2 / (25 \times 10^{-7} \times 2,54) = 3,15 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g} = 31,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Mesmo neste caso, a quantidade de DBS adsorvido seria de  $1,2 \times 10^{-6}$  mol/ $m^2$  (agitação mecânica) e  $1,1 \times 10^{-6}$  moles/ $m^2$  (em repouso). Comparando estes valores com o obtido para a quantidade máxima de DBS na superfície, teríamos um recobrimento total da superfície da crisotila na forma de uma monocamada.

Calculamos os valores de moles de DBS removidos da solução por  $m^2$  de crisotila mesmo para aqueles casos em que não observamos equilíbrio de adsorção. Sabemos que os valores obtidos nestes experimentos não podem ser considerados como valores efetivos de adsorção, visto que não foi alcançado um equilíbrio. No entanto, este cálculo permite uma estimativa do que estaria ocorrendo na superfície. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Valores de adsorção de Gibbs calculados para os sistemas estudados.

Massa (g)	Concentração ( $\times 10^{-3}$ mol/L)	aeração	$Db_{s,ads}$ (mol/g)	$\Gamma$ (mol/m <sup>2</sup> )	Moléculas/m <sup>2</sup>
1,0	0,13	Sim	$1,5 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^{-6}$	$0,6 \times 10^{18}$
2,0	0,13	Sim	$1,1 \times 10^{-5}$	$0,66 \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{18}$
4,0	0,13	Sim	$0,7 \times 10^{-5}$	$0,42 \times 10^{-6}$	$0,25 \times 10^{18}$
4,0	0,66	Sim	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,66 \times 10^{18}$
4,0	1,3	Sim	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{18}$
4,0	3,1	Sim	$11 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{18}$
1,0	3,1	Sim	$19 \times 10^{-5}$	$12 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{18}$
1,0	0,15	Sim	$27 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{18}$
4,0	0,15	Sim	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,53 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{18}$
4,0	3,1	Não	$3,9 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{18}$
4,0	3,1	Sim	$9,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{18}$
4,0	0,15	Não	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,55 \times 10^{-6}$	$0,33 \times 10^{18}$
Para os experimentos em que foi utilizado algodão, temos:					
4,0	3,1	Não	$0,88 \times 10^{-5}$	$0,044 \times 10^{-6}$	$0,013 \times 10^{18}$

Observa-se que para todos os casos em que a concentração inicial de DBS foi superior a  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L temos um recobrimento da superfície da crisotila que varia de 2 a 10 vezes a quantidade máxima de DBS possível. Isto implicaria na formação de até 10 camadas consecutivas de DBS na superfície da crisotila, o que não é esperado e nem nunca foi relatado na literatura.

No caso da adsorção de DBS sobre partículas de  $TiO_2$ , Hidaka e colaboradores<sup>69</sup> observaram que em meio ácido ocorre a adsorção de surfactante até a formação de uma bicamada, em que o equilíbrio é estabelecido. O efeito de repulsão eletrostática entre as moléculas de surfactante não permite a formação de camadas subsequentes de adsorção. Para soluções com pH básico os autores só observaram a adsorção de DBS na forma de uma monocamada.

Em nosso caso, quando a concentração inicial de DBS foi de 0,13 a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L observamos que o recobrimento da superfície da crisotila é de no máximo 100%.

Os valores encontrados na literatura para a adsorção de DBS sobre carvão ativo, alumina e caulinita são apresentados na Tabela 13. Para efeito de comparação, os valores escolhidos são aqueles cujos parâmetros se encontram mais próximos dos utilizados em nosso trabalho.

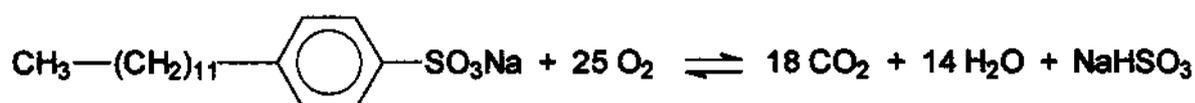
**Tabela 13.** Valores de adsorção de Gibbs relatados na literatura para a adsorção de DBS sobre diferentes adsorventes.

Adsorvente	DBS inicial (mol/L)	pH	$\Gamma$ (mol/m <sup>2</sup> )	Referência
Carvão ativo	$<2,5 \times 10^{-3}$	9	$0,29 \times 10^{-6}$	52
Caulinita	$5,1 \times 10^{-3}$	10	$0,7 \times 10^{-6}$	50
Caulinita	0,1	7,9	$0,8 \times 10^{-6}$	48
Alumina	0,1	8,8	$5,4 \times 10^{-6}$	49
Algodão	$3,1 \times 10^{-3}$	7	$0,03 \times 10^{-6}$	96
Níquel	$3,0 \times 10^{-3}$	-	$0,003 \times 10^{-6}$	96
	Catecol			
Crisotila	$1,0 \times 10^{-3}$	8,0	$6,0 \times 10^{-6}$	19

Todos os valores de pseudo-adsorção calculados para nossos sistemas são superiores aos relatados na literatura, para uma mesma concentração inicial de DBS. A formação de múltiplas camadas de surfactante em uma superfície não é termodinamicamente viável. De modo que o processo deve ser catalítico. Contudo, a adsorção do DBS na superfície da crisotila é necessária para que o processo catalítico aconteça.

## V.2 O PROCESSO CATALÍTICO

A degradação total do DBS na presença de oxigênio, pode ser representada pela equação:<sup>72</sup>



Em nosso caso, o balanço de massa para a reação pode ser calculado a partir dos resultados obtidos pelo método de Espectrometria de Massas por Introdução via Membrana (*MIMS*).

Sabe-se que a quantidade de  $\text{CO}_2$  produzida após 2 horas de reação foi de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. A redução da concentração de DBS foi medida no espectrofotômetro antes da solução ser acidificada, indicando que 20% do surfactante havia sido degradado. Conhecendo-se o número de moles iniciais de DBS utilizado -  $7,8 \times 10^{-4}$  mol - e sabendo-se que  $1,6 \times 10^{-4}$  mol de surfactante reagiram, pela estequiometria da reação esperava-se a formação de  $2,8 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{CO}_2$ . A quantidade medida corresponde a 36% do valor esperado. Nota-se que mesmo com o pH alto, houve liberação de parte do  $\text{CO}_2$  no início da reação. Para efeito de cálculo foi considerado apenas o pico de liberação de  $\text{CO}_2$ . Acredita-se que se o cálculo da área de gás desprendido tivesse sido feito, o valor estaria mais próximo do esperado estequiometricamente.

Para o sistema fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  (0,1 g), Hidaka e colaboradores<sup>69</sup> observaram que o rendimento da reação de degradação do DBS ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L, 50 mL) é de 30% em  $\text{CO}_2$ . A diferença corresponde à formação de subprodutos da reação, aldeído (formaldeído) e peróxido, os quais foram identificados e quantificados analiticamente.<sup>97</sup> Os autores citam que ambos se encontrariam adsorvidos na superfície do óxido e que as espécies formadas (principalmente o peróxido) seriam pouco estáveis, sofrendo decomposição. Não observamos a formação de nenhum intermediário durante a degradação de DBS com crisotila, como mostrado no espectro de massas da Figura 42. Caso estivessem presentes seriam permeados através da membrana e identificados.

São dois os mecanismos propostos para a degradação de DBS. No caso da biodegradação, o mecanismo proposto envolve:<sup>53</sup>

1. Degradação iniciada por  $\omega$ -oxidação (ataque oxidativo no grupo metila terminal do surfactante);
2.  $\beta$ -oxidação da cadeia alifática;
3. Abertura do anel.

Na biodegradação as espécies homólogas e isoméricas são atacadas em diferentes taxas, de acordo com o princípio da distância, em que a velocidade de degradação aumenta com o aumento da distância do grupo metila terminal do sítio acoplador do grupo sulfonil, ou o comprimento da cadeia alquil não substituída disponível. Por exemplo, 2-dodecilbenzenesulfonato é degradado mais rapidamente que o 6-dodecilbenzenesulfonato.

Para a fotocatalise, o mecanismo proposto para a degradação do anel aromático pode ocorrer por meio de duas rotas (Figura 46).

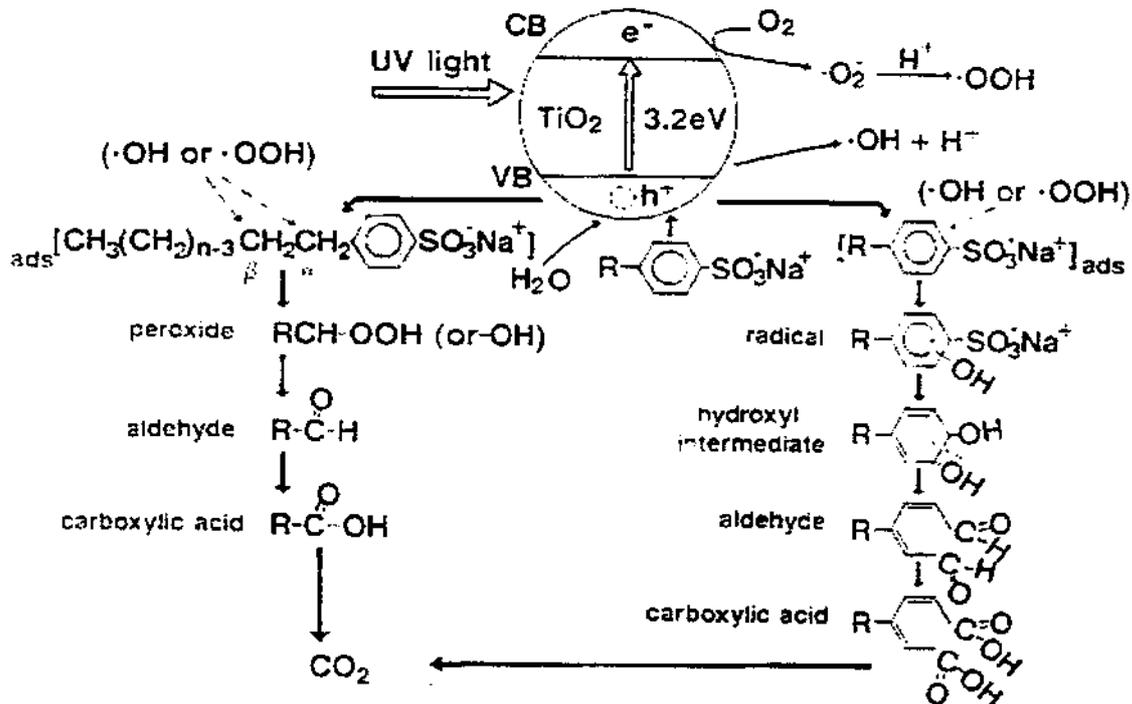


Figura 46. Mecanismo proposto para a fotodegradação do DBS utilizando-se  $\text{TiO}_2$  como semicondutor. À esquerda é apresentada a rota semelhante ao mecanismo proposto para a biodegradação e à direita a rota na qual os radicais reagiriam com o anel aromático (extraído da referência 70).

Em ambas ocorre a absorção de luz pelo semicondutor, com produção de um par elétron/buraco. Em seguida ocorreria a reação destes buracos com grupos hidroxila superficiais com a formação de radicais hidroxila adsorvidos. A primeira rota seria semelhante à proposta para a biodegradação, sendo que o processo se iniciaria pela  $\alpha$  ou  $\beta$ -oxidação da cadeia alifática. A outra rota envolveria a reação dos radicais hidroxila com o anel aromático, com a formação de peróxido, aldeído e  $\text{CO}_2$  (mineralização).

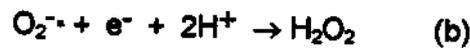
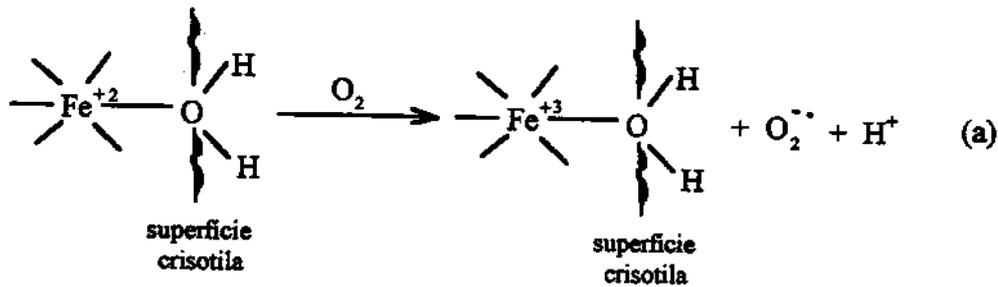
A principal diferença entre os mecanismos apresentados está na degradação do anel aromático. Nos processos de biodegradação, os microorganismos iniciam a degradação da molécula a partir da cadeia alifática, convertendo-na em "alimento". Este processo é rápido e não é necessário um condicionamento dos microorganismos. O mesmo não ocorre para o anel aromático, em que apenas algumas bactérias e microorganismos, pré condicionados ao meio, são capazes de degradá-lo, tornando o processo lento e às vezes inviável. Conseqüentemente, um maior tempo de residência dos efluentes contaminados faz-se necessário para a completa remoção do DBS. Na fotocatalise, o ataque ao anel aromático ocorre concomitantemente à degradação da cadeia alifática (em alguns casos, antecede a degradação da cadeia alifática), o que torna este processo mais eficiente frente a biodegradação por microorganismos.

Acreditamos que o mecanismo que ocorre na superfície da crisotila tem como base o descrito para a fotocatalise.

Ao invés de um semicondutor para a geração dos radicais hidroxila, a própria crisotila seria capaz de gerá-los quando em contato com o  $\text{O}_2$ , devido à presença de íons  $\text{Fe}^{+2}$  substituídos isomorficamente em sua estrutura cristalina. Zalma e colaboradores<sup>82</sup> observaram este fenômeno para a crisotila rodesiana e canadense, como mostrado a seguir:<sup>xx</sup>

---

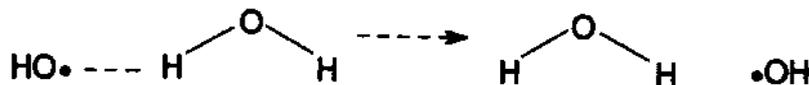
<sup>xx</sup> Observa-se que o estudo realizado por Zalma e colaboradores foi feito utilizando-se crisotila canadense e rodasiana, cujo teor de Ferro (II) é inferior ao determinado em amostras de crisotila brasileira, por Oliveira.<sup>8</sup> Não são relatados na literatura estudos envolvendo a formação de radicais hidroxila a partir de crisotila brasileira. Acredita-se, no entanto, que este mesmo fenômeno deva ocorrer com a crisotila extraída da mina de Cana Brava e, devido à sua maior porcentagem de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , com maior formação dos radicais.



A adsorção do grupo aniônico do DBS sobre a crisotila, por sua vez, seria o fator limitante para que a reação de degradação se processasse. A superfície da crisotila em pH 9,0 é positivamente carregada (possui potencial zeta positivo entre pH 2,0 e 11,0) o que favorece esta interação. As moléculas de surfactante adsorvidas nos sítios ativos da crisotila reagiriam com os radicais formados iniciando o processo de degradação, como mostrado no esquema da Figura 47 (página seguinte).

Os radicais hidroxila formados são espécies eletrofílicas em busca de doadores de elétrons para que possam se estabilizar. Apesar do anel aromático possuir 6 elétrons  $\pi$  (já estabilizados) sua nuvem eletrônica interage com a hidroxila radical, doando o elétron para a estabilização deste (Etapa I). É formada uma espécie carbocátion, na qual o radical pode estar em qualquer uma das estruturas de ressonância do benzeno (Etapa II). Na presença de água são formados radicais hidroxíciclohexadienil (Etapa III), os quais podem participar do processo de degradação do DBS, que ocorreria como uma autocatálise. A partir deste ponto o mecanismo segue a rota 2 mostrada na Figura 46 até a formação de  $\text{CO}_2$ .<sup>xxi</sup>

Observa-se que os radicais hidroxila não perdem sua atividade mesmo sendo formados em meio aquoso. As moléculas de água aceleram o processo de transferência do radical até o anel aromático, funcionando como uma *ponte* para o radical:



<sup>xxi</sup> O mecanismo foi proposto com o auxílio do Prof. Dr. Carlos Roque Duarte Correia, Instituto de Química – UNICAMP.

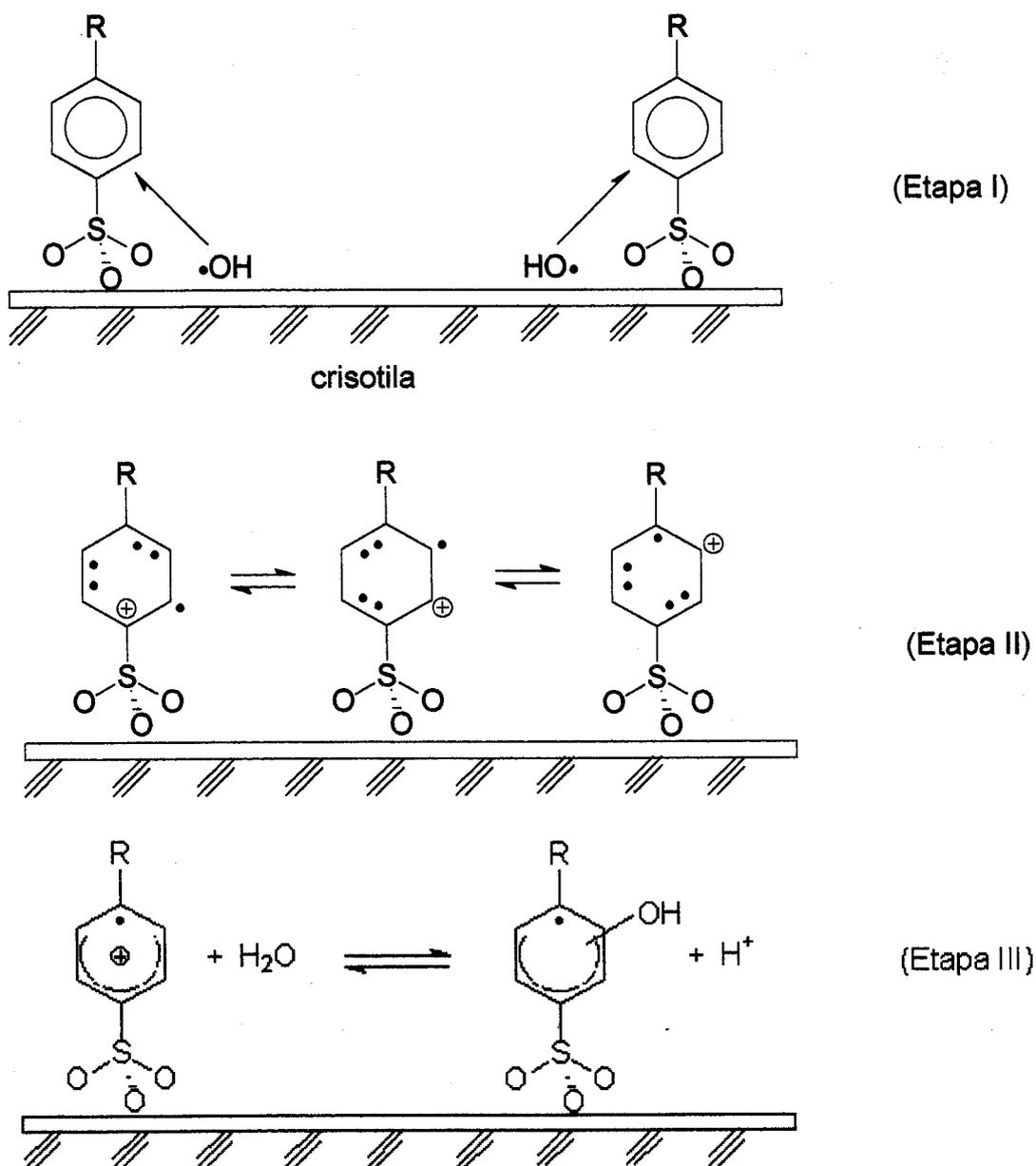


Figura 47. Esquema proposto para o mecanismo de degradação do DBS na superfície da crisotila.

A reação de degradação de DBS ocorre em meio aquoso (diluído). Em água, o  $\text{CO}_2$  formado encontra-se na forma de ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3^{\text{oxdi}}$ ) que, por sua vez, encontra-se em equilíbrio com as espécies  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . A concentração total ( $C_T$ ) de espécies de carbonato dissolvidas em água pode ser dada por:<sup>98</sup>

$$C_T = \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$$

em que a concentração de cada uma das espécies presentes dependerá do pH da solução, como mostrado no diagrama da Figura 48.

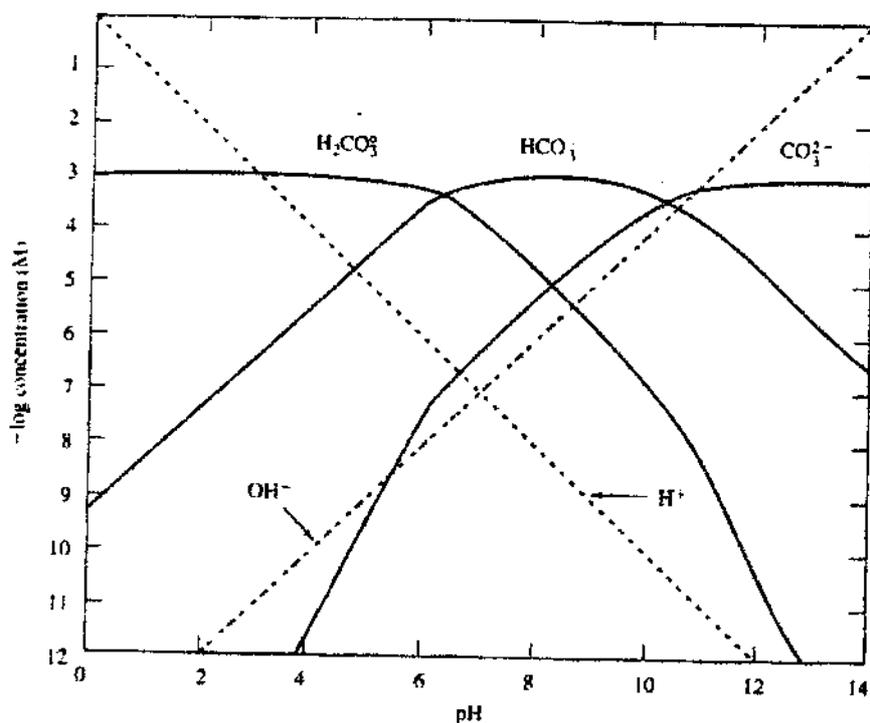
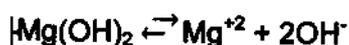


Figura 48. Diagrama de distribuição para as espécies de carbonato em função do pH.  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$  corresponde ao  $\text{CO}_2$  aquoso ( $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ ). Concentração total de  $\text{CO}_2$  ( $C_T$ ) =  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L (extraído da referência 98)

No nosso caso, em que a reação de degradação ocorre em pH 9, observamos pelo diagrama que teremos o equilíbrio deslocado para a formação das espécies  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Sabe-se que crisotila em meio aquoso estabelece o equilíbrio:



<sup>98</sup> O índice "0" é atribuído ao  $\text{H}_2\text{CO}_3$  para designar a espécie  $\text{CO}_2$  dissolvida em água.

com produto de solubilidade ( $k_{ps}$ ) para a camada de brucita na ordem de  $10^{-11}$ , de acordo com a origem e tratamento prévio das fibras.

Parizotto<sup>4</sup> determinou a concentração de íons  $Mg^{+2}$  no sobrenadante de uma suspensão de crisotila a 1% (p/v) sob agitação mecânica, por uma noite a 25 °C, como sendo de  $3 \times 10^{-4}$  mol/L.

Em meio aquoso, a dissolução da camada octaédrica de brucita promove a migração de cátions com o conseqüente aparecimento de vacâncias catiônicas na superfície. Estas vacâncias criam um excesso de cargas negativas nas vizinhanças dos grupos hidroxila da superfície que podem ser compensadas por outros cátions provenientes do meio. A presença destas vacâncias foi confirmada por alguns autores que observaram cátions como  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{+2}$  na crisotila.<sup>18</sup>

Com base nestas informações propomos o esquema representativo apresentado na Figura 49, para tentar elucidar o que estaria acontecendo em solução.

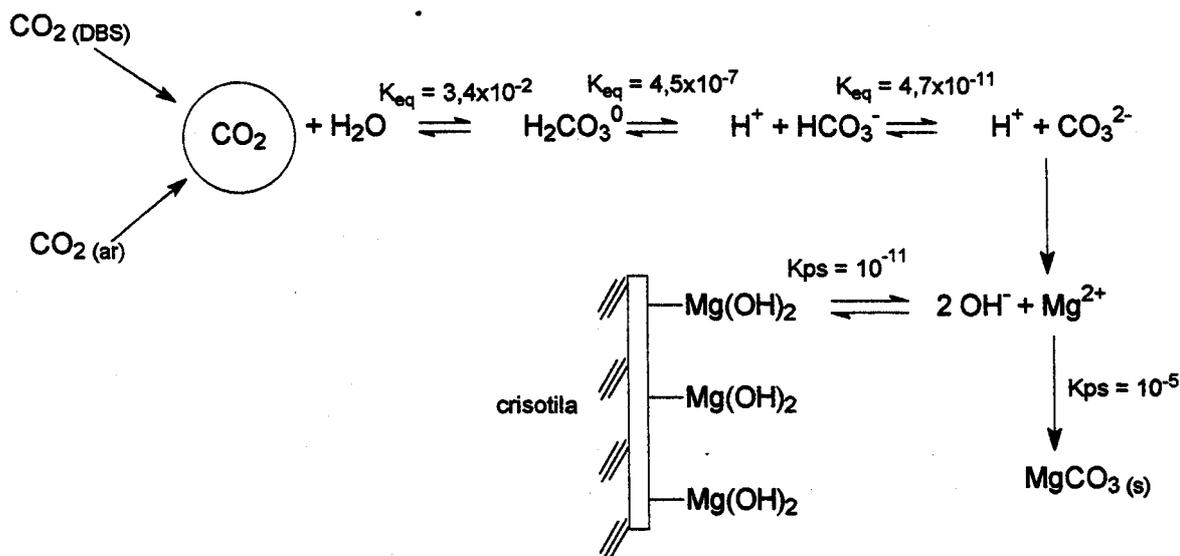


Figura 49. Esquema representativo das espécies de dissolução presentes em solução juntamente com a ocorrência da reação de degradação de DBS.

A partir do esquema proposto discutiremos quatro casos distintos, relacionando-os com as observações experimentais feitas para o caso de reações conduzidas com 4,0 g de crisotila em solução de  $[DBS] = 3,1 \times 10^{-3}$  mol/L.

*Caso I. Água e crisotila com agitação mecânica.*

As espécies de carbonato presentes em solução são provenientes apenas do CO<sub>2</sub> do ar dissolvido na água. A velocidade de dissolução da camada de brucita é lenta e a quantidade de carbonato precipitado presente não deve ser suficiente para que a observação a olho nu o identifique.

*Caso II. DBS e crisotila com agitação mecânica.*

Além do CO<sub>2</sub> do ar haverá a formação de mais gás proveniente da reação de degradação de DBS. A quantidade de dióxido de carbono será tal que a solução estará supersaturada. A dissolução da camada de brucita seria a etapa determinante da velocidade de precipitação do MgCO<sub>3</sub>. A precipitação ocorreria próxima da superfície da crisotila, com a possibilidade de adsorção das moléculas formadas nos sítios superficiais. O processo de agitação mecânica estaria favorecendo a interação entre o CO<sub>2</sub> formado e a superfície da crisotila, o que não ocorre quando o sistema é deixado em repouso. O carbonato formado poderia então estar "envenenando" os sítios superficiais, fazendo com que o pseudo-equilíbrio de adsorção observado fosse atingido. Desta forma, a substância "gelatinosa" observada poderia ser uma forma não cristalina de espécies de carbonato de magnésio. Este carbonato não seria identificado no difratograma de raios X e seria o responsável pela diminuição na área superficial específica da crisotila de 16 para 4 m<sup>2</sup>/g.

O fato da utilização de solução de [DBS] = 0,15x10<sup>-3</sup> mol/L com agitação mecânica ter levado a uma redução da concentração de surfactante similar à obtida para a reação conduzida com aeração externa também pode ser explicada por esta hipótese. Neste caso, a quantidade de precipitado formado não é suficiente para que os sítios percam sua atividade.

Ainda no caso em que usamos concentração inicial maior, o tempo de reação pode não ter sido suficiente para que a reação se completasse na ausência de aeração externa.

*Caso III. Água e crisotila com aeração externa.*

Neste caso, a aeração externa não influencia na quantidade de CO<sub>2</sub> presente em solução uma vez que esta já se encontra saturada. O dióxido de carbono que entra na forma de bolhas deve sair da mesma forma. Temos uma situação igual à relatada para o Caso I, em que a quantidade de carbonato de magnésio formado será de acordo com a

dissolução de  $Mg^{2+}$  proveniente da camada de brucita. A Espectrometria de Massas MIMS mostra que a formação deste precipitado realmente ocorre e que com a adição de ácido à solução o  $CO_2$  é desprendido do meio ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol).

#### *Caso IV. DBS e crisotila com aeração externa.*

Quando utilizamos aeração externa na solução de DBS com crisotila garantimos a saturação da solução com oxigênio (do ar) que, como visto pela reação de degradação do DBS, é importante para que a reação se complete. Neste caso, além do  $CO_2$  presente em solução, temos também a formação de  $CO_2$  *in situ* gerado pela reação. O excesso de  $O_2$  faz com que a velocidade de formação do  $CO_2$  seja mais rápida. Desta forma o meio estará supersaturado com  $CO_2$ . Apesar da formação do  $MgCO_3$  ser governada pela dissolução da camada de brucita, esta supersaturação garante a precipitação de todo magnésio dissolvido, levando a uma maior formação de produto. Isto é observado através do monitoramento da reação por MIMS, em que a quantidade de  $CO_2$  formado foi superior ao Caso III. A turbulência gerada pela aeração externa faz com que as moléculas de precipitado geradas não se aglutinem na superfície da crisotila, gerando o aspecto "leitoso" observado para a agitação mecânica. Esta mesma turbulência favorece a eliminação do  $CO_2$  da fase aquosa pelo arraste para fora da solução (que pode ser observado no início da reação) sem que haja a necessidade de nucleação das moléculas dissolvidas para a formação de uma bolha (processo lento).

### V.3 APLICABILIDADE DO PROCESSO

O tratamento biológico de efluentes por processo aeróbico e/ou anaeróbico é o mais utilizado tanto para o tratamento de águas residuais quanto de esgotos domésticos. São baseados na utilização de microorganismos para a conversão de matéria orgânica em compostos inorgânicos. No entanto dependem da degradabilidade dos compostos presentes, do sistema de microorganismos usado e da ausência de substâncias que possam inibir a degradação. Além disso, nos processos aeróbicos ocorre uma alta taxa de crescimento de lodo (matéria orgânica) produzido pelos microorganismos, o qual deve ser descartado. Por outro lado, no caso dos sistemas anaeróbicos em que não há

formação de lodo, o que seria uma vantagem, o sistema de microorganismos é muito sensível a componentes tóxicos provenientes de águas residuais. São processos baratos e envolvem tecnologia simples, porém requerem um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos. Os tempos de residência elevados dos compostos a serem degradados fazem com que grandes áreas sejam necessárias para a implantação das estações de tratamento.

A tendência atual é a utilização de processos combinados em que tratamentos biológicos são empregados juntamente a processos físicos (ultrafiltração, adsorção, precipitação) e químicos (radiação ultravioleta, ozonólise,  $H_2O_2$ ). O tratamento combinado aumenta a eficiência do processo além de reduzir o tamanho das estações de tratamento e o tempo de residência necessários. O tratamento Enso-Fenox (desenvolvido na Finlândia) apresenta uma redução de compostos orgânicos halogenados semelhante ao obtido para as lagoas biológicas, com redução do tempo de tratamento de 7 dias para 7 horas.<sup>99</sup>

Os processos oxidativos avançados (que envolvem geração de radicais hidroxila) vêm sendo estudados como alternativa para tratamentos de efluentes, principalmente os industriais. Com exceção da fotocatalise com  $TiO_2$ , os demais sistemas (ozonólise, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton) apresentam custos elevados, inviabilizando-os para utilização na indústria. Entre os sistemas com possibilidade de aplicação prática, podemos citar o descrito por Vohra e Davis<sup>100</sup> em que foi utilizado um reator parabólico (para captação de luz solar) com área de  $465\text{ m}^2$  e vazão de  $100\text{ L/min}$  para tratamento de compostos clorados, com uma redução dos compostos tóxicos de 107 para 10 ppm. A agência de proteção ambiental dos E.U.A. (EPA) relata a utilização de alguns sistemas envolvendo processos oxidativos avançados para o tratamento de água industrial contendo compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis. Processos utilizando  $H_2O_2/UV$  e reagente de Fenton/ $UV$  vêm sendo testados e apresentam custo entre US\$44 e US\$150 por  $\text{m}^3$  de água tratada. Não são descritos processos comerciais nem de escala piloto para a remoção de inorgânicos.<sup>101</sup>

Propomos, a partir dos resultados deste trabalho, um aumento de escala simples do sistema em batelada utilizado para um sistema contínuo. Neste primeiro momento não serão levados em conta vazão de entrada e de saída do reator.

Sabe-se que 4,0 g de crisotila promovem uma redução de até 45% da concentração inicial de DBS igual a  $3,1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  (250 mL) em 4 horas. No caso de

termos um reator de 1000 L, a projeção seria de 16 kg de crisotila. O custo da crisotila utilizada (na forma bruta, sem passar por qualquer processo de desfibrilamento) é de R\$ 0,50/kg, o que forneceria um valor aproximado de R\$8,00/m<sup>3</sup> de surfactante tratado. Observa-se que não estamos levando em conta os custos referentes à aeração do processo (energia elétrica) que pode ser obtida por uma bomba de ar.

A utilização da crisotila como catalisador da degradação de DBS nos parece um processo viável industrialmente, podendo ser combinada aos processos biológicos em uso.

Propõe-se duas formas distintas de aplicação. Em um primeiro caso, o reator com crisotila pode ser posicionado imediatamente na saída do efluente. Os resultados mostraram que no caso de termos um efluente com alta carga de surfactante, a degradação ocorre favorecendo a redução desta carga (principalmente quanto à quantidade de aromáticos) até níveis aceitáveis para que o processo de biodegradação se processe. Isto permitiria a utilização de tempos de residência menores e conseqüentemente menores tanques de tratamento. O segundo caso seria o posicionamento do sistema na saída do efluente após ter passado por um tratamento biológico, em que a carga de surfactante seria menor. Os resultados da degradação de DBS a baixas concentrações mostraram que em 1 hora a remoção do DBS é superior a 80%. Este seria um processo de branqueamento do efluente.

## VI. Conclusões

---

" Esta parte final da história será a mais prazerosa aos leitores,  
pois vai purificá-la da tristeza dos primeiros livros.  
Já não haverá nela nem piratas, nem escravidões,  
juízos, batalhas, suicídios, guerras,  
senão amores legais e legítimos."

Cárton de Afrodísias. In: *Quérea e Calíroe*.

- O processo de degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio com crisotila é catalítico. Ressalta-se que a adsorção precede esta catálise e é fundamental para que esta ocorra.
- Os números de *turnover* calculados são altos o suficiente como para prever possível aplicação industrial.
- A reação de degradação leva à produção de CO<sub>2</sub>, portanto mineraliza o surfactante, ao menos em parte.
- O tempo de meia vida da reação é de aproximadamente 2 horas.
- Crisotila mostrou ser eficiente tanto para altas quanto para baixas concentrações iniciais de DBS.
- O número de pratos teóricos necessários para projeção de um reator contínuo foi de 1 (um) para  $[DBS]_0 = 0,15 \times 10^{-3}$  mol/L e 4 (quatro) para  $[DBS]_0 = 1,3 \times 10^{-3}$  mol/L.
- O teor de oxigênio, a concentração inicial de DBS e a quantidade de crisotila são determinantes da velocidade e da quantidade de surfactante removida.
- A quantidade de DBS removida é proporcional à quantidade de crisotila utilizada.
- A espectrometria de massas com introdução via membrana mostrou-se uma boa técnica para a determinação do CO<sub>2</sub> formado na reação.
- A redução da concentração de DBS observada foi de 90% para uma concentração inicial de surfactante igual a  $0,15 \times 10^{-3}$  mol/L, após 2 horas. Para uma concentração de  $3,1 \times 10^{-3}$  mol/L a redução foi de 40% em 4 horas chegando a 70% em 24 horas.
- Resultados preliminares mostraram a possibilidade da utilização da crisotila na degradação de outros surfactantes.

## VI.1 PERSPECTIVAS

Sabe-se que os efluentes industriais são formados por uma mistura de compostos orgânicos (aromáticos, parafinas, voláteis) e inorgânicos e que a proporção e concentração de cada um deles varia para de indústria para indústria. Esta mistura pode influenciar a atividade da crisotila e o processo em si. No entanto uma vez comprovada a degradação do anel benzênico do DBS, acredita-se na possibilidade da crisotila ser utilizada para a degradação de outros compostos aromáticos ou não. Um estudo a respeito do comportamento das fibras frente a estes sistemas, bem como da regeneração da crisotila, a fim de minimizar os problemas quanto ao descarte (que atualmente é feito por concretagem) faz-se necessário.

## VII. Referências

---

"As despesas de ordem literária, as mais justas de todas, não são estas mesmas razoáveis, a não ser que sejam moderadas.

Para que servem inúmeros livros e bibliotecas, se o proprietário encontra apenas o tempo em sua vida para ler as etiquetas?

Uma profusão de leituras sobrecarrega o espírito, mas não o ilustra; e melhor seria aplicar-se muito a pequeno número de autores do que vagar no meio de muitos".

Sêneca. In: *Da Tranquilidade da Alma*.

- <sup>1</sup> Girodo, A.C. e Paixão, J.E.; Amianto. Publicação especial do Departamento Nacional de Proteção Mineral, I Anuário Mineral Brasileiro, Rio de Janeiro, 1972.
- <sup>2</sup> O Amianto no Brasil - Publicação da Associação Brasileira do Amianto (ABRA). 2ª edição, 1996, 13.
- <sup>3</sup> Eitel, W.; Silicate Science, vol.1, Academic Press, New York, 1964.
- <sup>4</sup> Parizoto Jr., O.; "Crisótilas naturais brasileiras: ativação da superfície e aplicação na imobilização de biocatalisadores". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1989.
- <sup>5</sup> Cozak, D. e Deblois, C.; "Olefin hydrogenation catalyzed by chrysotile asbestos fibres and supported titanocene"; *J. Can. Chem.*, 62, 1984, 392.
- <sup>6</sup> Relatório da SAMA Mineração de Amianto Ltda., 1990 (revisão 1995).
- <sup>7</sup> Boletim do Departamento Nacional de Produção Mineral. Perfil analítico do amianto. Rio de Janeiro, nº. 2, 1973, 49 p.
- <sup>8</sup> Oliveira, M.C.B.; "Caracterização Tecnológica do Minério de Crisótila da Mina de Cana Brava, GO". Tese de Doutorado, Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, 1996.
- <sup>9</sup> Whittaker, E. J. W. e Zussman, J.; "Characterization of Serpentine Minerals", *American Mineralogist*, 43, 1958, 917.
- <sup>10</sup> Yada, K.; "Study of Chrysotile asbestos by a High Resolution Electron Microscopy", *Acta Crystallographica*, 23, 1967, 704.
- <sup>11</sup> Zussman, J.; "Recent X-ray Structural Work on Serpentine Minerals", *Clays and Clay Minerals*, 4, 1965, 80.
- <sup>12</sup> Ozeki, S.; Masuda, Y.; Sano, H.; Seki, H. e Ooi, K.; "<sup>1</sup>H NMR Spectroscopy of Water Adsorbed on Synthetic Chrysotile Asbestos: Microtubes with Acidic and Basic Surfaces", *J. Phys. Chem.*, 95, 1991, 6309-6316.
- <sup>13</sup> Bates, T.F.; Sand, L.B. e Mink, J.F.; "Tubular Crystals of Chrysotile Asbestos"; *Science*, 111, 1950, 512.
- <sup>14</sup> Souza Santos, P. e Souza Santos, H.; "Estudos comparativos de amiantos por microscopia eletrônica", *Cerâmica*, 24, 1978, 98.
- <sup>15</sup> Gaze, R.; "The physical and molecular structure of asbestos", *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 132, 1965, 23.
- <sup>16</sup> Knözinger, H.; "Specific Poisoning and Characterization of Catalytic Active Oxide Surfaces"; *Adv. Catal.*, 25, 1976, 184-271.
- <sup>17</sup> Anderson, P.J. e Horlock, R.F.; "Interaction of water with the magnesium oxide surface", *Journal of Chemical Society Faraday Transactions I*, 61, 1965, 2754.
- <sup>18</sup> Bonneau, L.; Suquet, H.; Malard, C. e Pezerat, H.; "Studies on surface properties of asbestos. I. Active sites on surface of chrysotile and amphiboles"; *Environ. Res.*, 41, 1986, 251.
- <sup>19</sup> Bales, R.C. e Morgan, J.J.; "Surface Charge and Adsorption Properties of Chrysotile Asbestos in Natural Waters", *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), 1985, 1213-9.
- <sup>20</sup> Bonneau, L. e Pezerat, H.; "Etude des sites donneurs et accepteurs d'un electron en surface des amiantes"; *J. Chim. Phys.*, 80, 1983, 275.

- <sup>21</sup> Comerlato, M.H.; "Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileiras". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1989.
- <sup>22</sup> Parizoto Jr., O.; "Crisotilas brasileiras: caracterização dos sítios superficiais por cromatografia reversa, microscopia de força atômica e infravermelho"; Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- <sup>23</sup> Zalma, R.; Bonneau, L.; Fournier, J.; Guignard, J.; Borg, F. e Pezerat, H.; "Hydrodésazotation de l'indole sur catalyseur fer supporté sur amiante"; *Can. J. Chem.*, 65, 1987, 523.
- <sup>24</sup> Kyohara, .K.; "Estudo da Interface Crisotila-Cimento Portland em Compósitos de Fibro-Cimento por Métodos Opto-eletrônicos"; Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1991.
- <sup>25</sup> Dunnigan, J.; "Uma revisão das evidências recentemente publicadas sobre riscos à saúde associados com os tipos de fibras de asbestos". Relatório encaminhado à Associação Brasileira do Amianto (ABRA), Janeiro de 1999.
- <sup>26</sup> Margolis, L.Y.; "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons", *Adv. Catal.*, 14, 1963, 429-504.
- <sup>27</sup> Le Van Mao, R.; Lévesque, P.; Sjiariel, B. S. e Bird, P. H.; "Composite ZSM-5 zeolite/asbestos catalysts"; *J. Can. Chem.*, 63, 1985, 3464.
- <sup>28</sup> Cozak, D.; Barbeau, C.; Gauvin, F.; Barry, J.P.; DeBlois, C. e DeWolf, R.; "The Reaction of Chrysotile with Titanium (III) Chloride. Characterization of the reaction products", *Can. J. Chem.*, 61, 1983, 2753-2760.
- <sup>29</sup> Carvalho, S.J.; "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta". Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, 1992.
- <sup>30</sup> Wang, Q.; Kalianguine, S. e Ait-Kadi, A.; "Catalytic Grafting: A New Technique for Polymer-Fiber Composites I. Polyethylene-Asbestos Composites"; *J. Appl. Polym.*, 44, 1992, 1107-1118.
- <sup>31</sup> Zucchetti, R. A. M.; "Crisotila brasileira como suporte para catalisadores. Aplicação na oxidação de álcoois com radiação de microondas". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1994.
- <sup>32</sup> Pinho, R.O.; Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S. e Joekes, I.; "Chrysotile Supported Transition Metal Salts as Friedel-Crafts Catalysts", *J. Braz. Chem. Soc.*, 6(4), 1995, 373-376.
- <sup>33</sup> Joekes, I.; Rodrigues, J.A.R.; Moran, P.J.S. e Wendhausen Jr., R.; Pat. BR, PI9700635, 1997.
- <sup>34</sup> Joekes, I.; Moran, P.J.S.; Rodrigues, J.A.R. Wedhausen Jr., R.; Tonella, E. e Cassiola, F.; "Characterization of *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized onto Chrysotile Fibers for Ethanol Production", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 73, 1998, 54-58.
- <sup>35</sup> Brenelli, E.C.S.; Carvalho, M.; Okamoto, M.T.; Marques, M.; Moran, P.J.S.; Rodrigues, J.A.R. e Sorilha, A.E.P.M.; "Enantioselective Synthesis of (R)-(-)-1-Phenyletanolamines Using Baker's Yeast Reduction of Some  $\alpha$ -Substituted Methyl Phenyl Ketones", *Ind. J. Chem.*, 31B, 1992, 821-823.
- <sup>36</sup> Carvalho, M.; Okamoto, M.T.; Moran, P.J.S. e Rodrigues, J.A.R.; "Baker's Yeast Reduction of  $\alpha$ -Haloacetophenones", *Tetrahedron.*, 47(12/13), 1991, 2073-2080.

- <sup>37</sup> Wendhausen Jr., R.; "Estudo sobre utilização de crisotila como suporte de *Saccharomyces cerevisiae* para uso em processo contínuo de fermentação alcoólica e biorreduções". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1998.
- <sup>38</sup> Comerlato, M. H.; "Imobilização de enzimas no suporte crisotila". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- <sup>39</sup> Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6ª edição, 1995.
- <sup>40</sup> Cutler, W. G. e Davis, R. C. (editores); Detergency, Theory and Test Methods. Parte I (1972), II (1975) e III (1981). Marcel Dekker, New York.
- <sup>41</sup> Cutler, W. G. e Kissa, E; Detergency. Marcel Dekker, New York 1987.
- <sup>42</sup> Datyner, A.; Surfactants in Textile Processing. Marcel Dekker, New York, 1983.
- <sup>43</sup> Scamehorn, J.F.; Schechter, R.S. e Wade, W.H.; "Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions"; *J. Colloid Interface Sci.*, 85, 1982, 463-478.
- <sup>44</sup> Somasundaran, P.; Healy, T.W. e Fuerstenau, D.W.; "Surfactant Adsorption at the Solid-Liquid Interface-Dependence of Mechanism on Chain Length", *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, 3562-3566.
- <sup>45</sup> Yeskie, M.A. e Harwell, J.H.; "On the Structure of Aggregates of Adsorbed Surfactants: The Surface Charge Density at the Hemimicelle/Admicelle Transition", *J. Phys. Chem.*, 92, 1988, 2346-2352.
- <sup>46</sup> Somasundaran, P. e Fuerstenau, D.W.; "Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface", *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, 90-96.
- <sup>47</sup> Wakamatsu, T. e Fuerstenau, D.W.; "The Effect of Hydrocarbon Chain Length on the Adsorption of Sulfonates at the Solid/Liquid Interface", In: Adsorption from Aqueous Solutions. *Adv. Chem. Ser.*, 79, 1968, 161-171.
- <sup>48</sup> Siracusa, P.A. e Somasundaran, P.; "Mechanism of Hysteresis in Sulfonate/Kaolinite Adsorption/Desorption Systems: Chromatographic Separation of Isomers", *J. Colloid Interface Sci.*, 120(1), 1987, 100-9.
- <sup>49</sup> Siracusa, P.A. e Somasundaran, P.; "The Role of Mineral Dissolution in the Adsorption of Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite and Alumina", *Colloids and Surfaces*, 26, 1987, 55-77.
- <sup>50</sup> Hanna, H.S. e Somasundaran, P.; "Equilibration of Kaolinite in Aqueous Inorganic and Surfactant Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, 70(1), 1979, 181-191.
- <sup>51</sup> Dick, S.G.; Fuerstenau, D.W. e Healy, T.W.; "Adsorption of Alkylbenzene Sulfonate (A.B.S.) Surfactants at the Alumina-Water Interface"; *J. Colloid Interface Sci.*, 37(3), 1971, 595-602.
- <sup>52</sup> Leyva-Ramos, R.; "Adsorption of an anionic detergent on activated carbon."; *J. Chem. Tech. and Biotech.*; 45(3), 1989, 231-240.
- <sup>53</sup> Swisher, R. D.; Surfactant Biodegradation, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York 1987.
- <sup>54</sup> Nyholm, N; "The European System of Standardized Legal Tests for Assessing the Biodegradability of Chemicals"; *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1991, 1237.
- <sup>55</sup> Hammerton, C.; "Observations of the Decay of Synthetic Anionic Detergents in Natural Waters"; *J. Appl. Chem.*, 5, 1955, 517-524.

- <sup>56</sup> Imhoff, K.; *Manual de Tratamento de Águas Residuárias*. Editora Edgard Blücher Ltda., 1966.
- <sup>57</sup> Roos, R.D.; *Industrial Waste Disposal*; Reinhold Book Corporation, p. 99-186, 1968.
- <sup>58</sup> Besselièvre, E.B. e Schwartz, M.; *The Treatment of Industrial Wastes*. MacGraw-Hill Book Company, 2<sup>nd</sup> ed., p. 151-173, 1976.
- <sup>59</sup> Belhateche, D.H.; "Choose appropriate wastewater treatment technologies"; *Chem. Eng. Progress*, 91 (8), 32, 1995.
- <sup>60</sup> Legrini, O.; Oliveros, E. e Braun, A.M.; "Photochemical Processes for Water Treatment"; *Chem. Rev.*, 93, 1993, 671.
- <sup>61</sup> Masten, S.J. e Davies, S.H.R.; "The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters"; *Environ. Sci. Tech.*, 28(4), 180A, 1994.
- <sup>62</sup> Churchley, J.H.; "Removal of dyewaste colour from sewage effluent - the use of a full scale ozone plant"; *Wat. Sci. Technol.*, 30(3), 1994, 275.
- <sup>63</sup> Bard, A.J.; "Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors". *J. Photochem.*, 10, 1979, 59.
- <sup>64</sup> Ollis, D.F.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photocatalytic destruction of Water Contaminants"; *Environ. Sci. Tech.*; 25, 1991, 1522.
- <sup>65</sup> Fox, M. A.; "Photocatalysis: decontamination with sunlight"; *Chemtech*, nov, 1992, 680.
- <sup>66</sup> Manilal, V.B.; Haridas, A.; Alexander, R. e Surender, G.D.; "Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products"; *Wat. Res.*, 26(8), 1992, 1035.
- <sup>67</sup> Al-Sayyed, G.; D'oliveira, J-C e Pichat, P.; "Semiconductor-sensitized Photodegradation of 4-chlorophenol in Water"; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 1991, 95.
- <sup>68</sup> Davis, R.J.; Gainer, G.O. e Wu, I.; "Photocatalytic Decolorization of Wastewater Dyes"; *Water Environ. Res.*, 66, 1994, 50.
- <sup>69</sup> Bahnemann, D.W.; Bockelman, D.; Goslich, R. e Hilgendorff, M.; "Environmental Aspects of Surface and Aquatic Photochemistry"; ACS Symposium Series, 1992.
- <sup>70</sup> Hidaka, H. e Zhao, J.; "Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO<sub>2</sub> semiconductor"; *Colloids and Surfaces*, 67, 1992, 165.
- <sup>71</sup> Hidaka, H.; Asai, Y.; Zhao, J.; Nohara, K.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO<sub>2</sub>/TCO particulate film electrode assembly"; *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 8244.
- <sup>72</sup> Hidaka, H.; Kubota, H.; Gratzel, M.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants I: Degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate in aqueous semiconductor dispersions"; *Nov. J. Chimie*, 9, 1985, 67.
- <sup>73</sup> Hidaka, H.; Kubota, H.; Gratzel, M.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants II : Degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate catalised by titanium dioxide particles"; *J. Photochem.*, 35, 1986, 219.
- <sup>74</sup> Hidaka, H.; Yasuji, F.; Kazuya, I.; Shinya, Y.; Keiichi, S.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants III - Heterogeneous photocatalytic degradation of cationic surfactants on titanium dioxide particles.", *Yukagaku*, 36(11), 1987, 836.

- <sup>75</sup> Hidaka, H.; Yamada, S.; Suenaga, S.; Kubota, H.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. e Grätzel, M.; "Photodegradation of surfactants V - Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure"; *J. Photochem. Photobiol. A*, **47**, 1989, 103.
- <sup>76</sup> Hidaka, H.; Ihara, K.; Fujita, Y.; Yamada, S.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants IV - Photodegradation of non-ionic surfactants in aqueous titanium dioxide suspensions"; *J. Photochem. Photobiol. A*, **42**, 1988, 375.
- <sup>77</sup> Hidaka, H.; Zhao, J.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants VIII- Comparison of photocatalytic processes between anionic sodium dodecylbenzenesulfonate and cationic benzyldodecyldimethylammonium chloride on the TiO<sub>2</sub> surface"; *J. Phys. Chem.*, **96**, 1992, 2226.
- <sup>78</sup> Hidaka, H.; Yamada, S.; Suenaga, S.; Zhao, J.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants VI - Complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions"; *J. Mol. Catal.*, **59**, 1990, 279.
- <sup>79</sup> Hidaka, H.; Zhao, J.; Kitamura, K.; Nohara, K.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants IX - The photocatalysed oxidation polyoxyethylene alkyl ether homologues at TiO<sub>2</sub> - water interfaces"; *J. Photochem. Photobiol. A*, **64**, 1992, 103.
- <sup>80</sup> Hidaka, H.; Zhao, J.; Satoh, Y.; Nohara, K.; Pelizzetti, E. e Serpone, N.; "Photodegradation of surfactants XII - Photocatalysed mineralization of phosphorous containing surfactants at TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O"; *J. Mol. Catal.*, **88**, 1994, 239.
- <sup>81</sup> Giongo, C.V.T.; Estudo da deposição de TiO<sub>2</sub> sobre crisotila brasileira. Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, 1995.
- <sup>82</sup> Zalma, R.; Bonneau, L.; Guignard, J.; Pezerat, H. e Jaurand, M. C.; "Formation of oxy radicals by oxygen reduction arising from the surface activity of asbestos"; *J. Can. Chem.*, **65**, 1987, 2338.
- <sup>83</sup> Souza Santos, P.; Tecnologia de argilas. Vol. 2. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- <sup>84</sup> Joekes, I.; Comerlato, M.H.; Parizotto, Jr, O.; Pedroso, P.R.; Moran, P.J.S.; Rodrigues, J.A.R. e De Carvalho, M.; "Processo de Preparação de Crisotilas de Alta Superfície Específica e Crisotila Obtida"; Patente Brasileira INPI 8.903.8449 de 01/08/89.
- <sup>85</sup> Eiras, S.P.; Cuelbas, C.J. e de Andrade, J.C.; "Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização", *Química Nova*, **16**, 1994, 216 - 219.
- <sup>86</sup> Box, G. E. P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S.; Statistics for Experimenters. John Wiley and Sons editor, 1978.
- <sup>87</sup> Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S. e Bruns, R.E.; Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- <sup>88</sup> Brereton, R. G.; "Chemometrics in Analytical Chemistry - A Review", *Analyst*, **112**, 1987, 1635 - 1657.
- <sup>89</sup> Malinowski, E.R.; Factor Analysis in Chemistry. 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley and Sons Ltd., 1989.

- <sup>90</sup> Reis, M. M. dos; *Aplicação de Métodos Quimiométricos em Separação de Espectros e Reconhecimento de Padrões*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, 1997.
- <sup>91</sup> Shriver, D.F., Atkins, P.W. e Longford, C.H.; *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1991, pág. 543.
- <sup>92</sup> Mendes, M.A.; Pimpim, R.S.; Kotiaho, T.; Barone, J.S. e Eberlin, M.N.; "Construção de uma sonda de membrana e sua aplicação na análise de compostos orgânicos voláteis em água através da técnica MIMS e MIMS/MS"; *Química Nova*, 19(05), 1996.
- <sup>93</sup> Fachini, A. e Joekes, I.; "Interação de crisotila com solventes orgânicos". II Encontro Interno Estudantil de Pesquisa – UNICAMP. Outubro, 1990.
- <sup>94</sup> Cross, J.T.D.; *Anionic Surfactants*. Surfactant Science Series, vol. 8, Marcel Dekker Inc., 1977.
- <sup>95</sup> Hansen, D. L., *Sprouse Collection of Infrared Spectra*. Book III, Sprouse Scientific Systems, Inc., 1988, pág. 60.
- <sup>96</sup> Fava, A. e Eyring, H.; "Equilibrium and Kinetics of Detergent Adsorption – A Generalized Equilibration Equation Theory", *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 890-898.
- <sup>97</sup> Banerjee, D.K. e Budke, C.C.; "Spectrophotometric Determination of Traces of Peroxides in Organic Solvents", *Anal. Chem.*, 36(4), 1964, 792-796; 36(12), 1964, 2367-8.
- <sup>98</sup> Langmuir, D.; *Aqueous Environmental Chemistry*. Prentice-Hall, Inc., 1997.
- <sup>99</sup> Duran, N. e Esposito, E.; "Nuevas Técnicas para la Reducción del Impacto Ambiental de Celulosa"; *Química e Indústria*, 1993, 17.
- <sup>100</sup> Davis, A.P. e Vohra, M.S.; "Photocatalytic Oxidation: The Process and Its Practical Applications"; NSF Final Report, 1993.
- <sup>101</sup> *Advanced Photochemical Oxidation Process*. Editado pela United States Environmental Protection Agency (EPA), Dezembro, 1998.

## VIII. Anexos

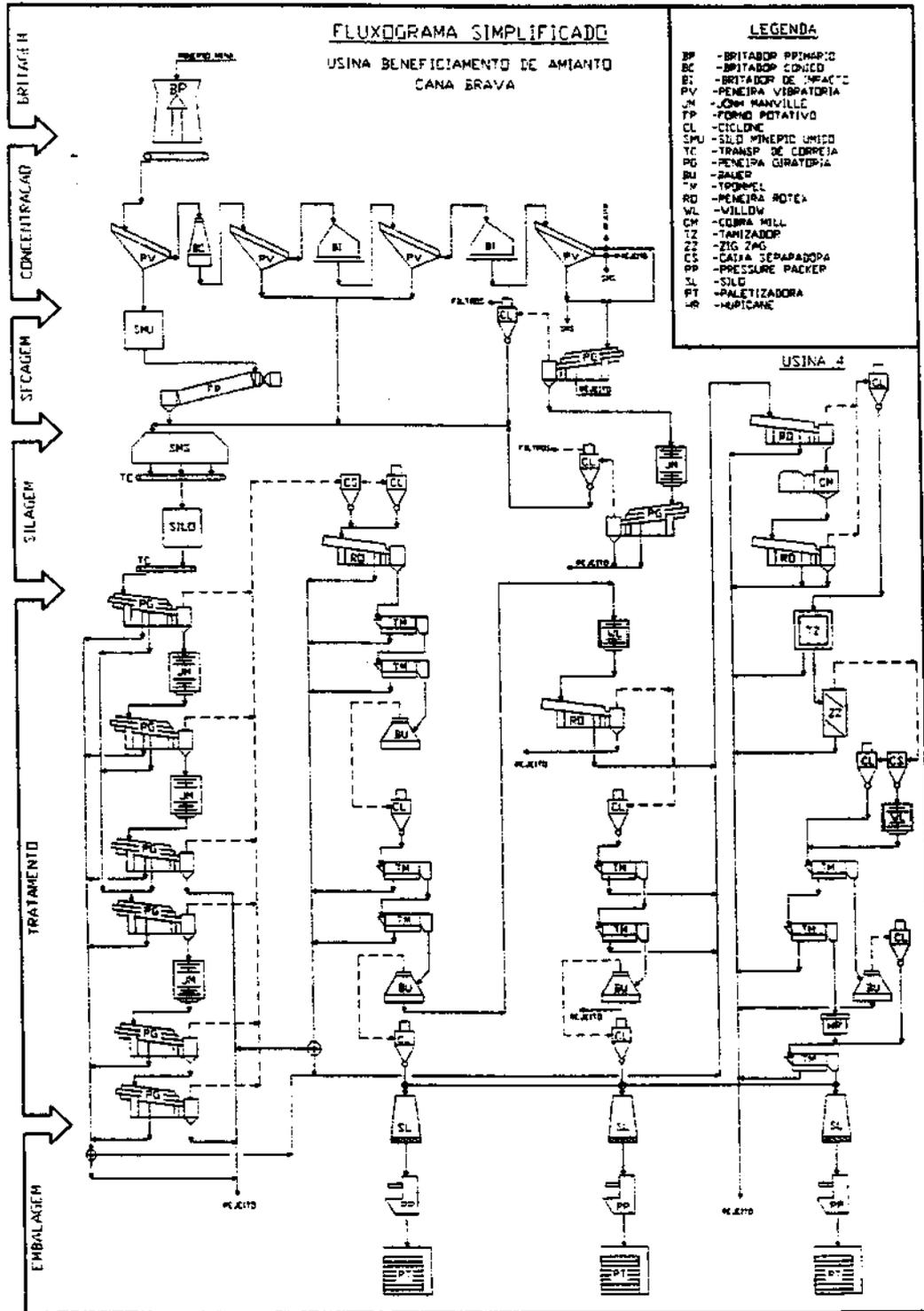
---

**"A arte poética não é, em absoluto, algo que se preocupe com a verdade,  
e é sumamente difícil compreender e inteligir a verdade que há nisso."**

Plutarco. In: *Moralia*.

### VIII.1 ANEXO 1 - PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA CRISOTILA

O diagrama de beneficiamento do amianto crisotila apresentado é o utilizado pela SAMA Mineração de Amianto Ltda.



## VIII.2 ANEXO 2 - A QUESTÃO DOS SUBSTITUTOS

Como mostrou-se anteriormente, o amianto é uma substância quase única no seu conjunto de propriedades. Em geral, para substituí-lo são necessárias várias outras substâncias, o que, ainda assim, raramente tem significado vantagem na comparação com o amianto. Alguns dos produtos alternativos já desenvolvidos têm seu uso inviabilizado, porque apresentam custo muito superior, além de exigir investimentos em equipamentos e tecnologia. Há também a dificuldade técnica do desempenho do substituto, especialmente em aplicações como freios de veículos pesados (caminhões e trens) e sistemas de vedação e isolamento na indústria aeroespacial. Até hoje, nesses usos nenhum outro produto ofereceu a eficiência e a segurança do amianto. E há ainda a questão do risco à saúde: as novas fibras devem ser mais seguras. No entanto as pesquisas médicas indicam que os efeitos do amianto sobre a saúde são comuns à maioria das demais fibras, ou seja, em dimensões e doses suficientes, as fibras alternativas com durabilidade e persistência no tecido pulmonar podem ter efeitos nocivos semelhantes após vários anos. É preciso ponderar: enquanto o amianto tem sido estudado exaustivamente há mais de cinquenta anos, conhecendo-se bem os limites de seus efeitos sobre os trabalhadores expostos em variadas condições, as demais fibras são de uso mais recente (dez a vinte anos), e será necessário um período mais longo para que sua ação a longo prazo (trinta a cinquenta anos) seja conhecida. Considerando esses aspectos, a Organização Mundial de Saúde publicou em conjunto com a OIT e a ONU o Critério de Saúde Ambiental 151, no qual recomenda: "*Todas as fibras respiráveis biopersistentes devem ser testadas quanto à toxicidade e à carcinogênese. Exposições a essas fibras devem ser controladas da mesma maneira que para o amianto*". Apesar de as informações na imprensa em geral sugerirem que a substituição do amianto "seja sempre possível e até simples", isso está longe da verdade. A remoção do amianto dos prédios, casas e escolas hoje é desaconselhada pela própria EPA.

Adicionalmente, a rotulagem de *asbestos free* ou "sem amianto" induz a uma idéia de segurança que pode ser falsa, uma vez que os produtos substitutos podem ter riscos semelhantes e até maiores do que os do amianto.

### VIII.3 ANEXO 3 – CLASSIFICAÇÃO DO AMIANTO BRASILEIRO

Na tabela apresentada abaixo, a coluna à esquerda mostra os tipos de crisotila brasileira e os respectivos resultados observados no ensaio Quebec. Os números separados por barras representam a massa de crisotila retida em cada uma das seguintes peneiras, nesta ordem: ½ polegada, 4 mesh, 10 mesh e fundo (para coleta do material mais fino). (Extraído de Souza Santos, P.; Tecnologia de Argilas. Edgard Blucher, São Paulo, 1975).

Tipo de Crisotila	Ensaio Quebec <sup>1</sup>
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

<sup>1</sup> corresponde a massa de 16 onças de crisotila ensaiadas na Quebec Standard Testing Machine

\*Certo é que recusar a virtude uma considerável participação na natureza divina seria prova de impiedade e baixeza moral – mas é estúpido confundir a terra com o céu.

Cumpra então, para sermos realistas, admitir com Píndaro que o corpo se curva à morte inevitável, mas deixa atrás de si, bem viva, sua imagem de eternidade, pois só esta emana dos deuses.\*

Plutarco. In: *Vidas Paralelas*.