

Projecto de Investigação

DEGRADAÇÃO DE DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO USANDO

CRISOTILA: AVALIAÇÃO *IN SITU* DE REATORES CONTÍNUOS

Investigador Responsável:

Doutor Adriano Fachini

Instituição em que realizar-se-á o plano de trabalhos:

Faculdade de Farmácia – Universidade do Porto, Porto, Portugal

Vigência do projecto:

Jan/2007-Dez/2009

1. RESUMO

O dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS) é o surfactante aniônico mais utilizado para formulação de detergentes e agentes de limpeza. Sua degradação é feita principalmente por tratamento biológico, envolvendo altos tempos de residência e grandes áreas para implantação das estações de tratamento. A tendência atual é a utilização de processos combinados em que os tratamentos biológicos são empregados juntamente a métodos químicos e físicos, o que aumenta a eficiência do processo além de reduzir o tamanho das estações de tratamento e o tempo de residência necessário.

Estudaram-se as propriedades catalíticas de crisotila, um silicato de magnésio natural fibroso, na degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS), por meio de sistema em batelada. Foi observada uma redução de até 90% da concentração inicial de surfactante (250 mL, $0,16 \times 10^{-3}$ mol/L) para soluções mantidas em contato com crisotila (4,0 g) sem radiação ultravioleta e com aeração externa, por 4 horas. Os números de *turnover* calculados foram altos o suficiente como para prever uma possível aplicação industrial para este sistema, podendo ser combinada aos processos biológicos em uso. Para tanto, serão estudados reatores contínuos para a degradação de DBS, utilizando crisotila como catalisador. Em um primeiro momento serão estudados os parâmetros de funcionamento de reatores contínuos de bancada. Conhecendo-se estes parâmetros, a tecnologia será transferida, então, para reatores em escala piloto, submetidos a condições reais de operação. No caso, os reatores serão instalados e será feita a análise da água do Rio Douro, na região norte de Portugal. A estabilidade dos reatores será avaliada pelo maior tempo possível de funcionamento, bem como o comportamento das fibras de crisotila frente a contaminantes presentes no efluente junto ao DBS. Será também feito um estudo cinético da reação entre as fibras de crisotila e os compostos orgânicos presentes no efluente. Concomitantemente, será avaliada a possibilidade de regeneração da crisotila após esta ter sido utilizada nos reatores.

Atualmente, o **dodecilbenzenosulfonato de sódio** (DBS) constitui a classe mais importante de surfactantes, devido às suas propriedades e seu baixo custo de produção, sendo utilizado principalmente na formulação de detergentes e agentes de limpeza para uso doméstico e industrial (Weavers et al., 2005). No entanto, os detergentes sintéticos, apesar de biodegradáveis, ainda são contaminantes de águas residuais, no esgoto tratado e na água de abastecimento, uma vez que mantêm suas propriedades espumantes mesmo em concentrações muito baixas (Nyholm, 1991; Scott and Jones, 2000). Isto fez com que a degradação de surfactantes se tornasse um objeto de estudo importante.

A degradação do DBS na presença de oxigênio, pode ser representada pela equação:



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.

2.1. TRATAMENTO DE ÁGUAS

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 (Belhatche, 1995). 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. Apesar de serem processos baratos e envolverem tecnologia simples, requerem um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos. Os tempos de residência elevados dos compostos a serem degradados faz com

que grandes áreas sejam necessárias para a implantação das estações de tratamento (Eichhorn et al., 2002).

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, surgiram novos poluentes mais resistentes à oxidação biológica fazendo com que a prática de descartar águas residuais para um eventual tratamento natural e posterior recuperação se tornasse inadequada. 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 e biológicos empregados atualmente. 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.

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 podem reagir com praticamente todas as classe de compostos orgânicos e inorgânicos (Legrini et al., 1993; Cha et al., 1996).

Apesar dos diversos estudos de mineralização de surfactantes aniônicos e catiônicos na presença de TiO_2/UV (Hidaka et al., 1985, 1988, 1989, 1990, 1992, 1994; Lizama et al., 2005), o alto custo para a implantação destes sistemas em escala industrial ainda inviabiliza o processo (EPA, 1998).

A tendência atual é a utilização de processos combinados em que os tratamentos biológicos são empregados juntamente à processos físicos e químicos. O tratamento combinado aumenta a eficiência do processo além de reduzir o tamanho das estações de tratamento e o tempo de residência necessário. 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. Não são descritos processos comerciais nem de escala piloto para a remoção de compostos orgânicos não voláteis e inorgânicos.

2.2. CRISOTILA

A crisotila é um tipo de amianto da família das serpentinas e corresponde a cerca de 99% de todo o amianto consumido no mundo. Pode ser classificada como um silicato de magnésio fibroso bem descrito pela fórmula $[3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n é o número de moléculas de água de hidratação. Adicionalmente, as fibras naturais contêm várias quantidades de metais de transição, tais como ferro e manganês, em sua composição (Cozak and Deblois, 1984). Suas fibras são curvas e sedosas e seus efeitos na saúde humana são diferenciados e menos significativos que os dos outros tipos de amianto, que foram extensivamente utilizados até a década de 70 para revestimentos acústicos e térmicos (Bernstein et al., 2006).

Crisotila é uma substância natural, disponível em abundância e com alto grau de pureza no Brasil, além de possuir baixo custo (Santos, 1975). Seu emprego principal é na produção de compostos de cimento-amianto, além de ser empregado em produtos de fricção, têxteis, filtros, papéis e papelões, produtos de vedação, isolantes térmicos e revestimentos de piso.

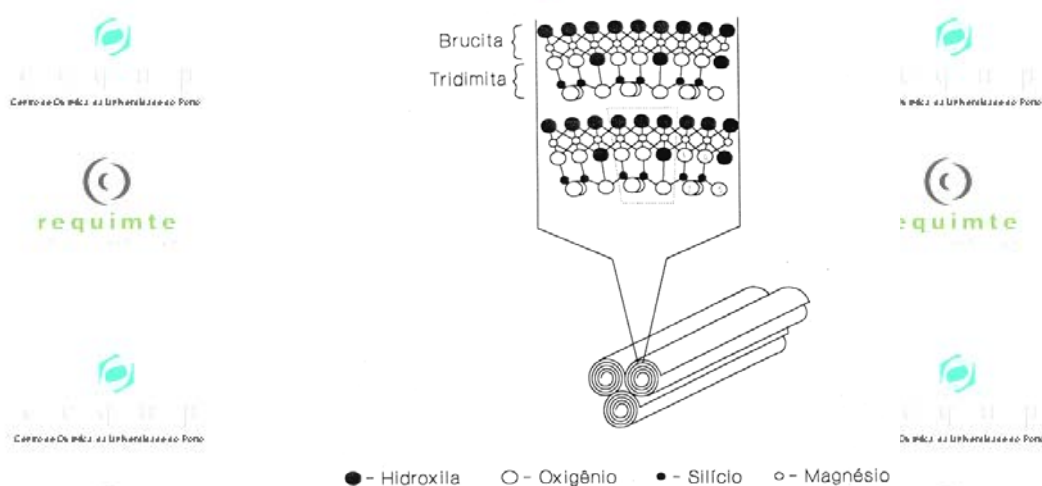


Figura 1. Esquema representativo da estrutura lamelar de crisotila, com destaque para a estrutura da dupla lamela constituinte da crisotila, a mais externa referente à brucita e a mais interna à tridimita.

A superfície da crisotila é formada por grupos hidroxila (OH) e cada um deles, a princípio, pode ser considerado como um sítio superficial (Bonneau et al., 1986). A densidade de sítios básicos na superfície da crisotila é muito semelhante à obtida para minerais como a goetita e para catalisadores clássicos. Estas propriedades superficiais da crisotila lhe conferem características que podem apresentar atividade em fenômenos tanto de adsorção quanto catalíticos (Bonneau and Pezerat, 1983).

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 (Comerlato, 1989). Parizotto (1995) estudou a utilização de crisotila como recheio para colunas cromatográficas para separação de compostos aromáticos, valendo-se de suas propriedades adsorptivas.

Na área de catálise crisotila foi usada como suporte de catalisadores metálicos (Margolis, 1963) e inorgânicos (Cozak et al., 1983; Le Van Mao et al., 1985; Wang et al., 1992; Pinho et al., 1995), bem como suporte para células e enzimas em processos de fermentação alcoólica (Joekes et al., 1997, 1998; Wendhausen et al., 1998), biorreduções (Brenelli et al., 1992; Wendhausen et al., 2005) e hidrólise da sacarose (Comerlato, 1995). Uma revisão bibliográfica dos artigos científicos entre os anos de 1987 e 1997 forneceu mais de 250 publicações (excetuando os da área médica e ocupacional) relacionados à utilização de crisotila como adsorvente, catalisador, nanocondutores quânticos, quanto à atividade biológica, às propriedades de compósitos, caracterização e classificação das fibras, interação química, entre outros.

2.3. DEGRADAÇÃO DE DBS COM CRISOTILA

Vautier-Giongo e Joekes (1997) verificaram que o TiO_2 suportado em crisotila apresenta atividade em reações de fotodegradação de SDBS e o suporte do óxido sobre as fibras facilita a separação do meio reacional. A atividade catalítica de crisotila pura frente a soluções de SDBS também foi verificada (Fachini and Joekes, 2002). Foi constatado que o processo de degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio com crisotila é catalítico, e não necessita de radiação ultravioleta, como no caso da fotocatalise. Crisotila mostrou ser eficiente tanto

para altas quanto para baixas concentrações iniciais de DBS. A depleção observada foi de 90% para uma concentração inicial de $0,15 \times 10^{-3}$ 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. O teor de oxigênio, a concentração inicial de DBS e a quantidade de crisotila foram determinantes da velocidade e da quantidade de surfactante removida. Os resultados obtidos mostraram, ainda, a possibilidade de reutilização de crisotila nas reações de degradação de SDBS e também da utilização da crisotila na degradação de outros surfactantes.

Nos processos de biodegradação, os microorganismos iniciam a degradação da molécula a partir da ω -oxidação da cadeia alifática (ataque oxidativo no grupo metila terminal do surfactante), seguido pela β -oxidação da cadeia alifática convertendo-na em "alimento". Este processo é rápido e não é necessário um condicionamento dos microorganismos. O mesmo não ocorre para a degradação do anel aromático, em que apenas algumas bactérias e microorganismos 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. No caso da crisotila, o ataque ao anel aromático ocorre concomitantemente à degradação da cadeia alifática o que torna este processo mais eficiente frente a biodegradação por microorganismos.

3. JUSTIFICATIVA

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. A utilização da crisotila como catalisador da degradação de DBS pode se constituir um processo viável industrialmente, podendo ser combinada aos processos biológicos em uso. Isto acarretaria em tempos de residência mais baixos, em menores estações de tratamento e, conseqüentemente menores gastos. No entanto a implantação deste processo em escala maior só se torna viável se o sistema empregado for contínuo.

Inicialmente, a partir dos resultados obtidos para sistemas em batelada serão estudados reatores contínuos de bancada e seus parâmetros de operação, de forma a prever a ampliação de escala. Uma vez tendo-se determinado os parâmetros de funcionamento para o reator contínuo, este deverá ser avaliado em condições reais de operação, preferencialmente utilizando-se águas de rios contaminadas com poluentes orgânicos, afim de que sua eficiência seja analisada.

Acreditamos que, a partir dos resultados descritos em 2.3, sejam possíveis duas formas de aplicação do sistema contínuo. Em um primeiro caso, o reator com crisotila pode ser posicionado imediatamente na saída do efluente. Para um efluente com alta carga de surfactante, a degradação ocorre favorecendo a depleção com 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 e tanques de tratamento menores. O segundo caso seria 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.

4. OBJETIVOS

Propõe-se o estudo da degradação de dodecilbenzenosulfonato de sódio usando crisotila como catalisador em reatores contínuos de bancada. Serão estudados parâmetros de operação do reator como: massa de crisotila necessária, vazão de entrada e de saída do afluente, tempo de residência e pH. Após os parâmetros de operação terem sido determinados, o reator será implantado para análise da água do rio Douro, em que será avaliada a estabilidade dos reatores, pelo maior tempo possível. Tendo-se condições reais de operação, serão analisadas a influência de contaminantes presentes no meio, assim como a possibilidade de regeneração da crisotila após ter sido usada para a degradação do DBS. Pretende-se também fazer um estudo cinético da reação entre as fibras de crisotila e os compostos orgânicos presentes no efluente.

5. PLANO DE TRABALHO

1. Inicialmente serão construídos reatores de bancada de leito fixo. Reatores de leito suspenso contendo fibras de crisotila foram estudados anteriormente para a produção de etanol e mostraram problemas quanto à estabilização do leito (Joekes et al., 1999). A tecnologia para o empacotamento de crisotila para fabricação de filtros é conhecida (Joekes et al., 1989). Os parâmetros a serem estudados nesta etapa são: *vazão mínima e máxima; tempo de residência; massa de crisotila empacotada e pH*. Ressalta-se que a construção de reatores de leito fluidizado não será descartada, sendo apenas adiada em um primeiro momento.

2. Crisotila mostrou atividade na degradação de DBS tanto para altas quanto para baixas concentrações iniciais de surfactante. Como mostrado no item 3, de acordo com a carga inicial de surfactante espera-se uma aplicação diferenciada para o reator. Desta forma outro parâmetro a ser avaliado é a carga de surfactante presente no afluente dos reatores, para que a aplicabilidade do processo possa ser estimada.

3. Tendo-se determinado as condições operacionais para o processo, serão construídos reatores para análise da água do rio Douro, os quais serão monitorados pelo maior tempo possível quanto à estabilidade e frequência de *turnover*. Estes parâmetros permitirão determinar a viabilidade do uso do processo em escala industrial. Eventualmente, após alguns parâmetros do reator terem sido determinados, pretende-se desenvolver um planejamento fatorial para que outras variáveis possam ser estudadas sistematicamente. Este estudo será realizado em reatores de bancada, concomitantemente à avaliação dos reatores contínuos já instalados e em funcionamento.

4. 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 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. Será feito um estudo a respeito do comportamento

das fibras de crisotila frente ao sistema com condições reais de operação, em que serão avaliados os efeitos da presença de outros compostos orgânicos na degradação do DBS.

5. Afim de que a reação de degradação dos compostos orgânicos presentes nas águas do rio na presença de crisotila possa ser melhor compreendida, será feito um estudo cinético da reação, valendo-se dos reatores em funcionamento.

6. Foi observado que crisotila perde parte de sua atividade após a quarta utilização em reações de degradação de DBS. Este fato pode ser devido ao envenenamento dos sítios superficiais por carbonato de magnésio, formado pela precipitação de CO_2 (proveniente da reação) com íons Mg^{+2} (proveniente da dissolução da camada de brucita). Serão realizados experimentos para verificar a possibilidade de regeneração da crisotila após ter sido utilizada na reação de degradação de DBS, pelo uso alternado de soluções diluídas de HCl e NaOH, a fim de que o precipitado seja dissolvido (na forma de CO_2) e os grupos hidroxila regenerados. A regeneração será estudada em experimentos de batelada para posterior aplicação aos reatores construídos.

6. MATERIAIS

- Crisotila natural brasileira do tipo 5, subgrupo R, proveniente da mina de Cana Brava (Minaçu-GO), cedida pela SAMA Mineração de Amianto Ltda.
- Ácido dodecilbenzeno sulfônico, 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) é obtido pela neutralização com hidróxido de sódio até pH neutro.
- Equipamentos de análise, tais como: espectroscópio de absorção no ultravioleta, espectrômetro de massa, e instrumentos de análise superficial.

7. MÉTODOS

7.1. 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. Para que a crisotila possa ser utilizada nos experimentos deve ser 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) (Parizoto, 1989). Após a lavagem, a crisotila é seca em estufa (100 °C) por 24 horas. A crisotila jateada é então caracterizada por medida de área superficial específica, pelo método de adsorção de N₂ (B.E.T.).

7.2. CONSTRUÇÃO DOS REATORES E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

Serão construídos reatores com volume útil de 3 litros. A geometria será cilíndrica, com uma razão altura:diâmetro de no mínimo 10:1, a fim de se promover um contato ótimo entre o ar e as fibras de crisotila. O ar será inserido no sistema utilizando-se bomba difusora, com controlador de vazão, passando por uma placa de vidro sinterizada localizada na parte inferior do reator. A utilização da crisotila como recheio dos reatores será estudada das seguintes formas:

- a.) A crisotila será prensada e as placas obtidas serão dispostas paralelamente no interior do reator. A perda de carga decorrente da passagem da solução pelas placas será minimizada pela presença de furos distribuídos aleatoriamente por sua superfície. A disposição das placas ao longo do reator proporcionará um desencontro dos furos de cada uma delas, fazendo com que a alimentação da solução seja do tipo “labirinto” ao longo do reator, como mostrado na . A quantidade de placas necessária bem como a distância entre elas serão avaliadas. A Figura 3 mostra uma representação do reator de leito fixo a ser construído.



Figura 2. À esquerda, representação esquemática de uma das placas de crisotila a ser utilizada no reator contínuo de leito fixo. À direita, representação da vista lateral do sistema tipo “labirinto” formado pela distribuição das placas contendo furos em sua superfície.

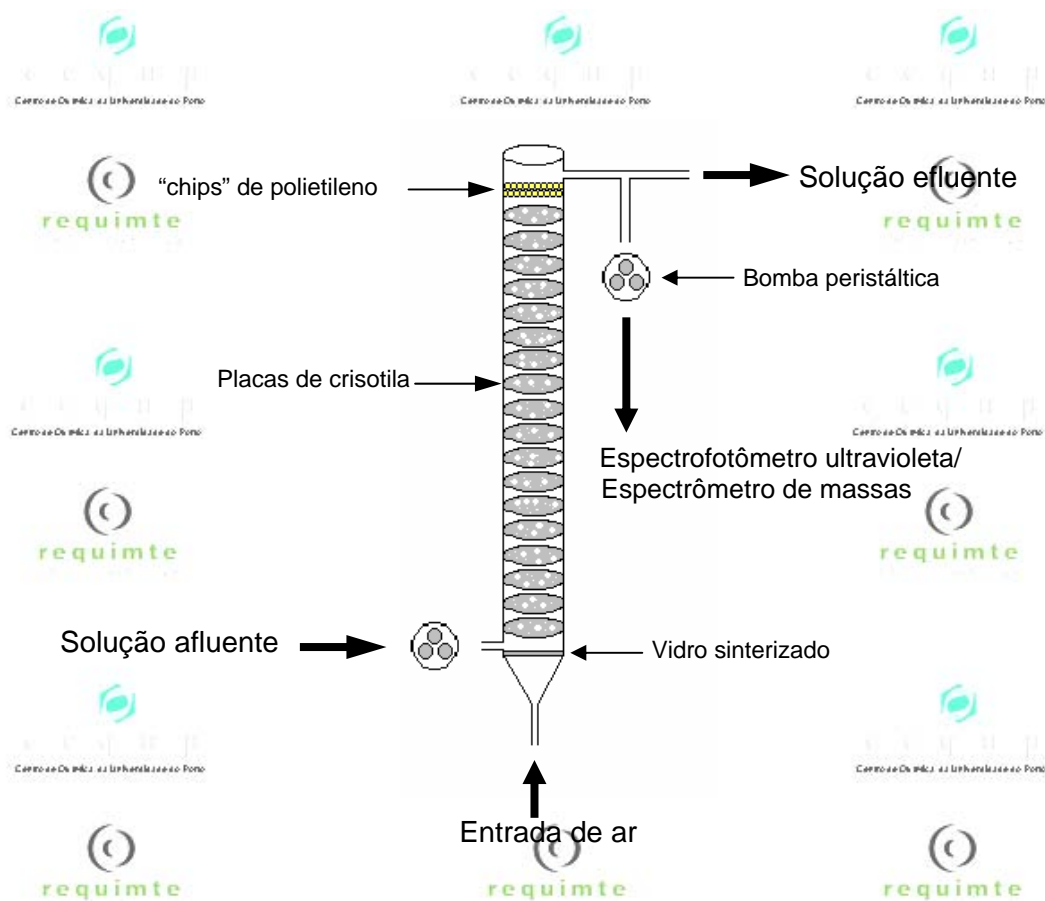


Figura 3. Representação esquemática do reator contínuo com leito fixo a ser utilizado na degradação de DBS. O leito será composto por placas de crisotila prensada.

b.) Uma forma de manter-se o leito fixo mas ao mesmo tempo suspenso no interior do reator é “aprisionando-se” as fibras de crisotila. Serão utilizados cartuchos construídos a partir de tela inox *Tyler 250 mesh* e também a partir de tecidos sintéticos como nylon e organza. Através deste método, a crisotila é revolvida com a aeração externa fornecida ao sistema, favorecendo um maior contato entre as fibras e a solução a ser degradada, com a eliminação de parâmetros decorrentes de sistemas contínuos suspensos.

Nos sistemas (a) e (b) os parâmetros a serem estudados são: massa de crisotila, vazão de entrada e de saída da solução a ser degradada, tempo de residência e pH.

O fluxo da solução será ascendente. As alíquotas da solução a serem analisadas, de tempos em tempos, serão coletadas na parte superior do reator utilizando-se sistema de fluxo contínuo (bomba peristáltica) em linha com um espectrofotômetro ultravioleta e um espectrômetro de massas.

7.3. VIABILIDADE DO PROCESSO CONTÍNUO

A eficiência de um catalisador em sistemas em batelada pode ser medida pelo cálculo do número de *turnover* (NT), que é dado pela equação (Shriver et al., 1991):

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

Para sistemas contínuos, é mais utilizado o parâmetro **frequência de turnover** (FT), que é dado pelo número de *turnover* em função do tempo.

$$FT = \frac{NT}{\text{tempo}}$$

Tanto o número quanto a frequência de *turnover* fornecem valores empíricos a respeito da reação. Valores muito maiores que 1 (um) indicam que o processo é catalítico.

Como a FT é calculada em função do tempo, pode-se acompanhar o desempenho do catalisador e verificar se há diminuição de sua atividade.

O número de moles de catalisador envolvidos no processo é assumido como sendo o número de sítios ativos da crisotila. Segundo Zalma e colaboradores (1987), 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.

Outro parâmetro importante para estimar a viabilidade do processo contínuo é a **estabilidade do sistema**. Os reatores montados serão monitorados pelo maior tempo possível, sendo obtidas medidas de absorvância no ultravioleta da solução (tanto afluente quanto efluente) neste período. Espectrofotômetro UV-vis *Hewlett Packard*, modelo 8452 A, para monitoramento das alterações da banda a 224 nm relativa à porção aromática da molécula de DBS. Também será determinada a quantidade de CO₂ formado na reação de degradação de DBS, através de espectrometria de massas e HPLC.

Os resultados obtidos tanto de estabilidade dos reatores quanto das frequências de *turnover* serão úteis para a projeção do aumento de escala, sua viabilidade e estimativa de custos do processo.

7.4. REGENERAÇÃO DE CRISOTILA

Inicialmente serão realizados experimentos em batelada, com os sistemas já testados anteriormente. Após a crisotila ter sido utilizada na reação de degradação do DBS, será removida por filtração e colocada em solução diluída de ácido clorídrico. A crisotila será então removida (também por filtração) e imersa em solução diluída de hidróxido de sódio para neutralização. Após este procedimento será lavada com água abundante sobre peneira e seca em estufa. A crisotila será então utilizada em novas reações de degradação, avaliando-se sua atividade. As concentrações de ácido e base empregadas serão estudadas. Os resultados obtidos em batelada determinarão a aplicabilidade do processo de regeneração no processo contínuo.

7.5. AFLUENTES CONTENDO CONTAMINANTES

Inicialmente serão realizados experimentos em batelada. Pretende-se verificar o comportamento da crisotila em reações de degradação de DBS frente à água não tratada (água de torneira), passando-se então para o estudo da degradação do DBS na presença de contaminantes. Serão adicionados, separadamente, compostos orgânicos, como surfactante não iônico, surfactante catiônico, compostos aromáticos e inorgânicos. A partir dos resultados obtidos em batelada será avaliada a atividade da crisotila na degradação de DBS em processo contínuo.

8. CRONOGRAMA

Experimento	Semestres					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
• Montagem dos reatores de bancada e estudo dos parâmetros	█					
• Experimentos em batelada com contaminantes		█				
• Escolha do reator, projeto e construção em maior escala. Acompanhamento com efluente real (Rio Douro)			█	█	█	█
• Regeneração da crisotila				█		
• Estudos cinéticos					█	█
• Relatório final de atividades						█

- Belhateche, D.H., 1995. Chem. Eng. Progress, 91, 32-37.
- Bernstein, D., Rogers, R., Smith, P. and Chevalier, J., 2006. J. Inhal. Toxicol., 18, 1-42.
- Bonneau, L. and Pezerat, H., 1983. J. Chim. Phys., 80, 275-281.
- Bonneau, L., Suquet, H., Malard, C. and Pezerat, H., 1986. Environ. Res., 41, 251-258.
- Brenelli, E.C.S., Carvalho, M., Okamoto, M.T., Marques, M., Moran, P.J.S., Rodrigues, J.A.R. and Sorriilha, A.E.P.M., 1992. Ind. J. Chem., 31B, 821-823.
- Cha, D.K., Song, J.S., Sarr, D. and Kim, B.J., 1996. Wat. Environ. Res., 68, 575-586.
- Comerlato, M. H., 1995. Imobilização de enzimas no suporte crisotila. Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP.
- Comerlato, M.H., 1989. Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileiras. Tese de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP.
- Cozak, D., Barbeau, C., Gauvin, F., Barry, J.P., DeBlois, C. and DeWolf, R., 1983. Can. J. Chem., 61, 2753-2760.
- Cozak, D. and DeBlois, C., 1984. J. Can. Chem., 62, 392-399.
- Eichhorn, P., Rodrigues, S.V., Baumann, W. and Knepper, T.P., 2002. Sci. Total Environ., 284, 123-134.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 1998. Advanced Photochemical Oxidation Process, December.
- Fachini, A. and Joekes, I., 2002. Colloids Surf., A, 201, 151-160.
- Hidaka, H., Kubota, H., Gratzel, M., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1985. Nov. J. Chimie, 9, 67-72.
- Hidaka, H., Ihara, K., Fujita, Y., Yamada, S., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1988. J. Photochem. Photobiol. A, 42, 375-381.
- Hidaka, H., Yamada, S., Suenaga, S., Kubota, H., Pelizzetti, E., Serpone, N. and Grätzel, M., 1989. J. Photochem. Photobiol. A, 47, 103-111.
- Hidaka, H., Yamada, S., Suenaga, S., Zhao, J., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1990. J. Mol. Catal., 59, 279-285.
- Hidaka, H., Zhao, J., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1992a. J. Phys. Chem., 96, 2226-2235.
- Hidaka, H., Zhao, J., Kitamura, K., Nohara, K., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1992b. J. Photochem. Photobiol. A, 64, 103-108.
- Hidaka, H. and Zhao, J., 1992c. Colloids Surf., 67, 165-172.
- Hidaka, H., Zhao, J., Satoh, Y., Nohara, K., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1994. J. Mol. Catal., 88, 239-247.
- Joekes, I., Comerlato, M.H., Parizotto, Jr, O., Pedroso, P.R., Moran, P.J.S., Rodrigues, J.A.R. and De Carvalho, M., 1989. Patente Brasileira INPI 8.903.8449.
- Joekes, I., Rodrigues, J.A.R., Moran, P.J.S. and Wendhausen Jr., 1997. Pat. BR, PI9700635.
- Joekes, I., Moran, P.J.S., Rodrigues, J.A.R., Wedhausen R., Tonella, E. and Cassiola, F., 1998. J. Chem. Technol. Biotechnol., 73, 54-58.
- Joekes, I., Silveira, M., Cassiola, F. M. and Fregonesi, A. A., 1999. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, Cádiz, España, Actas, pp.141-142.

- Le Van Mao, R., Lévesque, P., Sjiariel, B.S. and Bird, P.H., 1985. *Can. J. Chem.*, 63, 3464-3469.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., 1993. *Chem. Rev.*, 93, 671-678.
- Lizama, C., Bravo, C., Caneo, C. and Ollino, M., 2005. *Environ. Technol.*, 26, 909-914.
- Margolis, L.Y., 1963. *Adv. Catal.*, 14, 429-435.
- Nyholm, N., 1991. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1237-1245.
- Parizoto Jr., O., 1989. *Crisotilas naturais brasileiras: ativação da superfície e aplicação na imobilização de biocatalisadores*. Tese de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP.
- Parizoto Jr., O., 1995. *Crisotilas brasileiras: caracterização dos sítios superficiais por cromatografia reversa, microscopia de força atômica e infravermelho*. Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP
- Pinho, R.O., Rodrigues, J.A.R., Moran, P.J.S. and Joekes, I., 1995. *J. Braz. Chem. Soc.*, 6, 373-376.
- Santos, P. S., 1975. *Tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blucher, vol. 2.
- Scott, M.J. and Jones, M.N., 2000. *Biochim. Biophys. Acta*, 1508, 235-251.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W. and Longford, C.H., 1991. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, pp. 543.
- Vautier-Giongo, C.T. and Joekes, I., 1997. *Powder Technol.*, 94, 73-78.
- Wang, Q., Kaliaguine, S. and Ait-Kadi, A., 1992. *J. Appl. Polym.*, 44, 1107.
- Weavers, L.K., Pee, G.Y., Frim, J.A., Yang, L. and Rathman, J.F., 2005. *Water Environ. Res.*, 77, 259-265.
- Wendhausen, R., Moran, P.J.S., Joekes, I. and Rodrigues, J.A.R., 1998. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 5, 57-65.
- Wendhausen R., Frigato M., Fernandes P., Carvalho C.C.C.R., Cruz A., Pinheiro H.M. and Cabral J.M.S., 2005. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 32, 61-65.
- Zalma, R., Bonneau, L., Guignard, J., Pezerat, H. and Jaurand, M. C., 1987. *Can. J. Chem.*, 65, 2338-2357.