

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Curso de Pós-graduação em Química**

**Sorção de Compostos Policíclicos Aromáticos por
Microesferas de Quitosana- PVA contendo
Ftalocianina de Cobre(II) Tetrasulfonada**

**Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Doutor em Química**

JONI STOLBERG

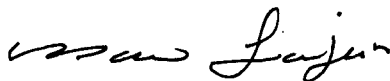
**Florianópolis, Santa Catarina – Brasil
Março de 2000**

SORÇÃO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR MICROESFERAS DE QUITOSANA-PVA CONTENDO FTALOCIANINA DE COBRE (II) TETRASULFONADA

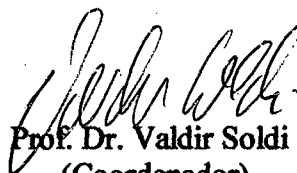
Tese apresentada por

JONI STOLBERG

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora




Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira
(Orientador)



Prof. Dr. Valdir Soldi
(Coordenador)

BANCA EXAMINADORA



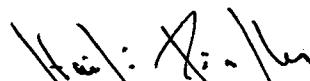
Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira
UFSC – Santa Catarina



Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana
UNICAMP – São Paulo



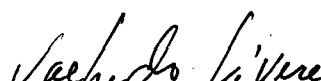
Profa. Dra Marilene Klug
UNISUL – Santa Catarina



Profa. Dra Haidi Fiedler
UFSC – Santa Catarina



Profa. Dra Maria Marta S. Sierra
UFSC – Santa Catarina



Prof. Dr. Valfredo de Fávère
UFSC – Santa Catarina

*Para Simone, Beth e Léo,
com muito amor.*

Agradecimentos

A finalização de um trabalho como este sempre nos leva a um olhar para trás. É a busca da condição de nosso crescimento, comparando o ponto de onde partimos com aquele no qual acabamos de chegar. Neste movimento de mirar o passado, fica evidente que não caminhamos sozinhos.

Deixo meu agradecimento a Universidade Federal de Santa Catarina, universidade pública, situação sem a qual não poderia ter concluído este trabalho. Ao professor Mauro Laranjeira pela orientação da tese. As professoras Maria José e Maria de Nazaré pela amizade e auxílio. A secretária Carla do Nascimento, amiga e profissional imprescindível nos momentos decisivos. Agradeço também aos companheiros do grupo QUITTECH, com quem convivi durante estes anos de pós-graduação. Aos amigos das lutas estudantis e aos professores e servidores comprometidos com a construção de uma país mais justo e igualitário, com quem muito aprendi.

Minha gratidão aos meus sogros, Hermes e Elisabet, pelo apoio nesta difícil tarefa de ser pai e estudante. A minha querida esposa Simone, que comigo viveu e sofreu os momentos certos e incertos desta caminhada. Finalmente, deixo registrado o meu agradecimento aos meus pais, Valdemiro (in memoriam) e Elza, que me ensinaram a persistência e a abnegação na busca daquilo em que se acredita. Ao meu pai, ainda, duas palavras: missão cumprida!

A todos meu muito obrigado por oferecerem a mim a oportunidade de aprender e transformar o fim em um novo começo.

“O desenvolvimento é uma viagem com mais náufragos do que navegantes.”

Eduardo Galeano

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE ESQUEMAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT	XIV
1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.1 – MOTIVAÇÃO.....	01
1.1.1 – Compostos policíclicos aromáticos.....	02
1.2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	04
1.2.1 – Mutagênese e carcinogênese.....	04
1.2.1.1 – O teste de Ames.....	06
1.2.1.2 – Compostos policíclicos aromáticos e o câncer.....	06
1.2.1.3 – Corante azul de metileno.....	08
1.2.2 – Propostas de separadores.....	09
1.2.3 – A blenda quitosana- álcool polivinílico.....	14
1.2.4 – Ftalocianinas.....	18
1.2.5 – Processos de microencapsulação.....	22
1.2.5.1 – Polimerização interfacial.....	23
1.2.5.2 – Separação de fase.....	24

1.2.6 – Sorção.....	26
1.2.6.1 – Isotermas de sorção.....	26
2 – OBJETIVOS DO TRABALHO.....	31
2.1 – OBJETIVO GERAL.....	31
2.1.1 – Objetivos específicos.....	31
3 – EXPERIMENTAL.....	32
3.1 – REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	32
3.2 – PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA.....	33
3.3 – MEDIDA DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA..	33
3.4 – PREPARAÇÃO DA BLENDAS QTS/ PVA INCORPORADA COM FTALOCIANINA DE COBRE TETRASULFONADA.....	35
3.5 – PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS.....	36
3.6 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	39
3.6.1 – Grau de intumescimento.....	39
3.7 – SORÇÃO DO AZUL DE MÉTILENO PELAS MICROESFERAS...	40
3.7.1 – Influência do pH sobre o $\lambda_{\text{máx}}$ do azul de metileno.....	41
3.7.2 – Cinéticas com microesferas coaguladas em diferentes condições.....	41
3.7.3 – Influência da concentração eletrolítica sobre a sorção....	42
3.7.4 – Dependência da sorção com o pH.....	42
3.7.5 – Tempo de contato.....	42
3.7.6 – Isotermas de sorção.....	43

3.8 – SORÇÃO DA 9-AMINOACRIDINA PELAS MICROESFERAS.....	43
3.8.1 –Influência do pH sobre o $\lambda_{\text{máx}}$ da 9-aminoacridina.....	44
3.8.2 – Tempo de contato.....	44
3.8.3 – Dependência da sorção com o pH.....	44
3.8.4 – Isotermas de sorção para a 9-aminoacridina.....	45
3.9 – REUSO.....	45
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	47
4.2 – ESTUDO DA SORÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	64
4.2.1 – Sorção e variação do coagulante.....	66
4.2.2 – Efeito da concentração do eletrólito sulfato de sódio.....	68
4.2.3 – Efeito do pH.....	70
4.2.4 – Tempo de contato.....	72
4.2.5 – Isotermas de sorção.....	74
4.3 – ESTUDO DA SORÇÃO DA 9-AMINOACRIDINA.....	77
4.3.1 – Tempo de contato.....	78
4.3.2 – Efeito do pH sobre a sorção.....	79
4.3.3 – Isotermas de sorção.....	80
4.4 – REUSO DAS MICROESFERAS DO SISTEMA QTS/PVA/FCUT..	83
4.5 – INTERAÇÕES ENTRE A FCUT E OS CPAS.....	84

5 – CONCLUSÃO	90
5.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6 – BIBLIOGRAFIA	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Benzo(a)pireno.....	07
Figura 2	Aflatoxina B1	07
Figura 3	9-aminoacridina	08
Figura 4	Azul de metileno	09
Figura 5	Corante reativo C. I. Blue 21	10
Figura 6	Estrutura do polímero quitosana.	15
Figura 7	Estrutura do polímero PVA	17
Figura 8	Ftalocianina de cobre	20
Figura 9	Determinação do grau de desacetilação da quitosana (0,103 g) por titulação condutométrica.....	34
Figura 10	Espectros para os filmes de QTS/ PVA (1) e QTS/ PVA/ FCuT (2). A curva (3) corresponde ao espectro da FCuT em solução aquosa.....	47
Figura 11	Termogramas de DSC para a blenda QTS/PVA e QTS/PVA/FCuT coagulada: A) condição a e B) condição b.....	50
Figura 12	Termogramas de TGA para amostras de blenda QTS/ PVA coaguladas nas condições a e b	51
Figura 13	Espectros de infravermelho dos filmes de PVA (1) e QTS/ PVA (2) que foram submetidos a coagulação na condição b. O espectro (3) corresponde a um filme da blenda QTS/ PVA que não sofreu coagulação	52
Figura 14	Grau de intumescimento através do efeito do pH.....	53

Figura 15	Grau de intumescimento para as microesferas com o aumento da concentração do eletrólito	54
Figura 16	Microcápsula de QTS/PVA coagulada na condição c e detalhe da morfologia interna.....	56
Figura 17	Micrografia do interior da microesfera M3c	57
Figura 18	Seção transversal da microesfera M1a	58
Figura 19	Seção transversal da microesfera M1b	58
Figura 20	Seção transversal da microesfera M1d	59
Figura 21	Micrografia de uma microcápsula de controle coagulada na condição c	60
Figura 22	Seção transversal da microesfera M3c	60
Figura 23	Seção transversal da microesfera M2c	61
Figura 24	Seção transversal da microesfera M1c	61
Figura 25	Detalhe da região da parede de maior compactação para amostras do Cc , M3c e M2c respectivamente. A ampliação é de 250 vezes....	62
Figura 26	Detalhe da superfície da microesfera M1c	63
Figura 27	Dependência da absorvância com o pH para o azul de metileno a 665 nm. Meio salino de Na_2SO_4 14 g/L.....	64
Figura 28	Diminuição na intensidade do comprimento de onda máximo do AM: (1) pH 10,4; (2) pH 11,5; (3) pH 11,7.....	65
Figura 29	Perfil para o espectro do corante azul de metileno com um aumento na concentração do eletrólito Na_2SO_4 : (1) em água destilada; (2) 1 % Na_2SO_4 ; (3) 5 % Na_2SO_4 ; (4) 10 % Na_2SO_4 ; (5) 20 % Na_2SO_4	66

Figura 30	Cinéticas de sorção para o azul de metileno e microesferas coaguladas em diferentes condições. Temperatura de 27 °C ($\pm 0,1$), pH de 5,50 e Na ₂ SO ₄ 20 %(m/v).....	67
Figura 31	Variação da sorção com a adição de eletrólito na temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), pH de 5,5 e tempo de contato de 15 h.....	69
Figura 32	Efeito do pH sobre a sorção do corante azul de metileno. Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), tempo de contato de 14 h e concentração de Na ₂ SO ₄ 14 g/L.....	71
Figura 33	Tempo de contato para microesferas M1c , M2c e M3c com o corante azul de metileno. Meio salino de Na ₂ SO ₄ 1,4 % e temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$).....	73
Figura 34	Resultados experimentais para isotermas de sorção do corante azul de metileno com microesferas M1c , M3c e com o controle...	74
Figura 35	Desvio médio relativo para os modelos de isoterma avaliados. Legenda: L – Langmuir; F – Freundlich; LF – Langmuir- Freundlich.	75
Figura 36	Isotermas ajustadas segundo o modelo LF para a sorção do corante azul de metileno pelas microesferas M1 , M3 e material de controle	77
Figura 37	Tempo de contato para a 9-AAC com M1c e o controle Cc . Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), pH de 6,50, meio salino de Na ₂ SO ₄ 14 g/L. Concentração inicial de 9-AAC de 48mg/L.....	78

Figura 38	Efeito do pH sobre a sorção do CPA 9-AAC pelas microesferas M1c e pelo controle Cc. Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$) e meio salino de Na ₂ SO ₄ 14 g/L. Concentração inicial de 9-AAC de 15 mg/L.....	79
Figura 39	Resultados experimentais para isotermas de sorção do composto 9-AAC com microesferas M1c e com o controle Cc. Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), meio salino de Na ₂ SO ₄ 14 g/L, pH 5,80 e tempo de contato de 7 h.....	81
Figura 40	Isoterma de sorção ajustada segundo o modelo LF para a sorção do CPA 9-AAC pelas microesferas M1c.....	82
Figura 41	Espectros para o corante azul de metileno (linha tracejada) e FCuT (linha cheia) em meio salino de Na ₂ SO ₄ 1,4 g/L	85
Figura 42	Espectro resultante da mistura equimolar entre o corante AM e a FCuT (1×10^{-5} mol/ L).....	86
Figura 43	Espectro resultante para a mistura equimolar AM/ FCuT tendo como referência solução de AM.....	86
Figura 44	Espectros equimolares para a FCuT: (1) em solução de HCl 0,01 mols/ L e (2) na presença de excesso do CPA 9-AAC em HCl 0,01 mols/L.....	88
Figura 45	Espectros para a 9-AAC em HCl 0,01 mol/ L: (1) em solução e (2) na mistura com FCuT tendo como referência solução de FCuT.	88

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Mecanismo de adição nucleofílica de um corante reativo.....	10
Esquema 2	Fluxograma simplificado para a obtenção da quitosana.....	16
Esquema 3	Fluxograma resumido para preparação das microesferas.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos de linearização para a equação de Langmuir e determinação dos parâmetros de sorção.....	28
Tabela 2	Dados de CNH para a QTS.....	35
Tabela 3	Tipos de microesferas produzidas. A simbologia adotada considera a concentração de FCuT incorporada a blenda e a condição da coagulação.....	38
Tabela 4	Quantidade de cobre determinada por absorção atômica para as microesferas. Os valores são médias de seis determinações	48
Tabela 5	Parâmetros da isoterma de sorção LF para cada sorvente com o corante AM.....	76
Tabela 6	Resultado para os testes de reuso de microesferas M3 com o corante AM.....	83
Tabela 7	Resultado para os testes de reuso de microesferas M1c com 9-AAC.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

FCuT	Ftalocianina de cobre tetrasulfonada
CPA	Composto policíclico aromático
AM	Azul de metileno
9-AAC	9-aminoacridina
QTS	Quitosana
PVA	Álcool polivinílico
ADN	Ácido desoxirribonucleico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M1c	Microesfera coagulada a partir da blenda B1 na condição de coagulação c
M3c	Microesfera coagulada a partir da blenda B3 na condição de coagulação c
Cc	Material de controle coagulado na condição c

RESUMO

A ftalocianina de cobre e seus derivados exibem uma afinidade por compostos policíclicos aromáticos (CPAs). Os CPAs são uma classe de substâncias que apresenta propriedades mutagênicas/ carcinogênicas e que são produzidas principalmente na queima incompleta de combustíveis fósseis.

Neste trabalho a ftalocianina de cobre tetrasulfonada (FCuT) foi incorporada a blenda polimérica quitosana/ álcool polivinílico (QTS/PVA) e microesferas foram produzidas através do método da coacervação salina. A adição da FCuT não afeta as características térmicas da blenda e também não prejudica a capacidade de complexação de FCuT.

As microesferas formadas possuem uma morfologia porosa que é afetada pelo acréscimo de hidróxido de sódio à solução coagulante com o objetivo de aumentar o grau de hidrólise do PVA presente no suporte. O aumento do grau de hidrólise do PVA o torna mais hidrofóbico e confere maior estabilidade às microesferas.

Estudos com o corante CPA azul de metileno (AM) mostraram que sua sorção pelo sistema QTS/PVA/FCuT aumenta com o aumento da concentração do eletrólito sulfato de sódio em solução. A capacidade de sorção também aumenta em meio onde o pH é superior a 6,0 para os compostos AM e 9-aminoacridina (9-AAC). Estudos com material de controle sugerem que este acréscimo na capacidade de retenção destas substâncias está associada à desprotonação dos grupos amino da quitosana presentes no suporte.

O modelo de isoterma que apresentou o menor desvio médio relativo, e portanto, melhor descreve os dados experimentais para a sorção do AM e 9-AAC pelas microesferas

foi o de Langmuir-Freundlich. A capacidade máxima estimada para a sorção do AM foi de 7,65 ($\pm 0,61$) e 3,79 ($\pm 0,38$) mg/g para os sorventes M1c e M3c, respectivamente. A capacidade máxima estimada para a sorção da 9-AAC pelo sorvente M1c foi de 1,83 ($\pm 0,25$) mg/g. Estes resultados indicam que em meio salino diluído e pH 5,5 a afinidade do sistema QTS/PVA/FCuT é maior pelo corante AM do que pelo composto 9-AAC.

Testes de reuso foram feitos e demonstraram que na recuperação dos CPAs pelo método da eluição com os solventes metanol/amônia (50:1) a capacidade de sorção diminui rapidamente no reuso das microesferas com 9-AAC (aproximadamente 50 % no primeiro reuso), enquanto a sorção se mantém maior que 50 % para as microesferas avaliadas com AM até o quarto reuso.

Interações entre os compostos AM e 9-AAC com o macrocíclico FCuT foram evidenciadas especialmente quando da existência de cargas positivas sobre as moléculas dos CPAs. Estas cargas favorecem interações eletrostáticas e interações do tipo hidrofóbicas com a FCuT formando complexos insolúveis em meio aquoso.

ABSTRACT

The tetrasulphonated copper (II) phthalocyanine and its derivatives exhibit an affinity for aromatic polycyclic compounds (APCs). The APCs are substances that show mutagenics/carcinogenics properties, which are produced mainly in the incomplete burn of fossil fuels.

In this work, the tetrasulphonated copper (II) phthalocyanine (TCuP) in the salt form was incorporated to the blend chitosan/ PVA and microspheres were produced using the method of the saline coacervation. The presence of TCuP did not affect the thermal characteristics of the blend. It is worthwhile to notice that the TCuP when was incorporated into blends did not alter its complexation capacity for APCs.

The prepared microspheres have a porous morphology, which is affected by the addition of sodium hydroxide to the coagulant solution in order to increase the degree of hydrolysis of PVA present in the support. This increase turns in the microspheres more hydrophobic providing more stability to the polymeric support.

The studies involving the APC methylene blue (MB) showed that the dye sorption by CTS/PVA/TCuP system enhances with the increase of concentration of the sodium sulfate solution. The sorption capacity also increase in the media where the pH is superior to 6,0 for the MB and 9-aminoacridine (9-AAC) compounds. Studies with control material suggest an association between the increase of the sorption capacity of these compounds and the deprotonation of amino groups of chitosan, which are present in the support.

The model of isotherm which showed the smaller relative average deviation, and therefore, that describes better the experimental data for sorption of BM and 9-AAC by the microspheres was Langmuir-Freundlich. The maxima capacities estimated for sorption of

BM by microspheres coagulated in alkaline medium were of 7.65 (± 0.61) and 3.79 (± 0.38) mg/g, respectively for M1c and M3c sorbents. The sorption of 9-AAC by M1c sorbent showed a maximum capacity of 1.83 (± 0.25) mg/g. These results indicate that in diluted saline medium and pH 5.5 the affinity of CTS/ PVA/ TCuP system is higher for BM dye than for 9-AAC compound.

Reuse tests were done and showed that in the APCs recovery by elution method using the methanol/ammonia (50:1) solvents, the sorption capacity quickly decreases in the microspheres reuse with 9-AAC (approximately 50 % at first reuse), while the sorption maintain higher than 50 % for the microspheres evaluated with BM until the fourth reuse.

Interactions between the BM and 9-ACC compounds and macrocyclic TCuP were specially evidenced in the presence of positive charges on the TCuP, and forming an insoluble complex in aqueous media.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – MOTIVAÇÃO

A revolução industrial é um marco importante na história da humanidade porque introduz o uso de máquinas na produção de bens de consumo e alavanca uma nova ordem sócio- econômica que é o capitalismo. O desenvolvimento científico tem sido indispensável neste acontecimento e é quem nutre a escalada da produção industrial fornecendo incessantemente inovações tecnológicas nos processos de produção.

A industrialização e a urbanização crescentes neste século acabaram por modificar severamente o meio ambiente em uma escala que ainda não parece estar bem definida, visto que conseqüências como a emissão de gases poluentes somente a poucos anos tornou-se alvo de preocupação governamental devido ao aumento do efeito estufa no planeta. Da mesma maneira, uma série de novas substâncias têm sido geradas pelo homem, seja intencionalmente (como corantes, aditivos, agrotóxicos, polímeros e medicamentos) ou como subprodutos da produção industrial (dioxinas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados ou não e outros agentes poluentes).

Poucos são os pesquisadores preocupados em conhecer os tipos de modificações que a presença destas substâncias sintéticas podem causar no meio ambiente ou seu efeito sobre o organismo humano. Como exemplo podemos citar o DDT, agrotóxico que estudos revelaram ser carcinogênico, que foi banido nos Estados Unidos em 1972 ¹⁶. Outra polêmica substância é o aspartame. O aspartame é um edulcorante sintético que foi descoberto acidentalmente em 1971 e liberado para ser usado como adoçante artificial nos Estados Unidos uma década mais tarde. O seu consumo tem sido associado

ao aumento dos casos de tumores no cérebro, o que esta provocando intensas discussões sobre sua toxicidade¹.

1.1.1 – Compostos policíclicos aromáticos

A proliferação de uma classe de substâncias tóxicas, os compostos policíclicos aromáticos (CPAs), está estreitamente relacionada aos processos de industrialização e aos meios urbanos.

Compostos policíclicos aromáticos são formados principalmente da incompleta combustão de materiais orgânicos e da queima de combustíveis fósseis. Sabe-se que entre 500-800 °C olefinas e dienos tendem a polimerizar via formação de radicais livres e gerar tais compostos. Os CPAs têm sido identificados na fumaça da exaustão de máquinas a diesel e de usinas de incineração de lixo, na fumaça de cigarros e em amostras de carne de peixe e de gado que foram assadas, grelhadas ou defumadas^{2,3,4,7}.

Estes fatos são importantes uma vez que existem estimativas de que 35 a 80 % dos casos de câncer estão relacionados com o ambiente no qual vivemos e trabalhamos. O termo ambiente envolve aqui todos os aspectos da nossa vida, incluindo os hábitos como o fumo, dieta, comportamento sexual e cultural, ocupação, exposição à radiação, substâncias no ar, água e solo. Destes fatores, reconhecidamente, aqueles que aparecem mais associados com a incidência do câncer humano são a dieta alimentar e o tabagismo

5

Muitos dos CPAs são comprovadamente agentes mutagênicos e sua disseminação no meio ambiente bem como sua presença na dieta alimentar humana indicam fatores de risco para o aparecimento de determinados tipos de câncer.

Existem dificuldades para a identificação dos CPAs uma vez que muitas destas substâncias não possuem ainda sua estrutura conhecida, apenas sabe-se que apresentam atividade mutagênica e/ou carcinogênica. As quantidades presentes no meio ambiente também são reduzidas o que requer um grande volume de amostras e subsequentes processos de separação e pré- concentração com procedimentos cromatográficos.

Pesquisas recentes têm citado a afinidade do macrocomplexo ftalocianina de cobre e seus derivados por CPAs ^{4,6,7,9}. A ftalocianina de cobre têm sido suportada de diversas formas, sendo demonstrada sua capacidade de sorver e desorver compostos policíclicos aromáticos com três ou mais anéis condensados.

Suportar uma espécie reativa como a ftalocianina traz a possibilidade da reutilização do sistema sorvente e também a recuperação das substâncias sorvidas. A escolha do suporte para a ftalocianina de cobre depende, em última análise, do meio em que ele será usado. No entanto, a versatilidade da matriz é algo desejável. Suportes confeccionados com materiais poliméricos podem oferecer grande resistência a ataques químicos e esforços mecânicos, serem facilmente separáveis do meio reacional e incorporarem características como intumescimento e porosidade controlável.

Um exemplo deste tipo de material é a blenda formada pela mistura dos polímeros álcool polivinílico e quitosana, esta última resultado da desacetilação do biopolímero quitina. Microcápsulas da blenda quitosana/ álcool polivinílico têm sido utilizadas para microencapsular enzimas, na liberação controlada de medicamentos e adsorção de metais em meio aquoso ^{21,40,80}.

O desenvolvimento de métodos de separação e pré- concentração eficientes são, pois, de suma importância para o avanço nos estudos de identificação destes carcinogênicos.

Neste sentido, apresentamos a incorporação de ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada (FCuT) a blenda polimérica quitosana/álcool polivinílico, a preparação de microesferas e estudos relacionados a afinidade deste material por CPAs como o corante azul de metileno e o mutagênico 9-aminoacridina.

1.2 – REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 - Mutagênese e Carcinogênese

Alterações na cadeia do ácido desoxirribonucleico (ADN) são fenômenos que ocorrem com relativa frequência nos genes. Estas alterações, na grande maioria das vezes, são reparadas por mecanismos enzimáticos existentes nas células que, como monitores, acompanham a correta replicação do ADN.

Alterações permanentes podem, no entanto, acontecer principalmente se estimuladas por substâncias estranhas no meio. Estas alterações permanentes na seqüência das cadeias de ADN são chamadas de **mutações** e os compostos que propiciam este fenômeno são denominados **mutagênicos**.

As mutações podem variar da substituição de um par de bases por outra (mutação por substituição) até a adição ou deleção de um ou mais pares de bases (mutações por inserção ou deleção)¹⁰.

Poucos dos compostos químicos que podemos encontrar no dia a dia aparecem como mutagênicos, conforme revela o teste de Ames. Entretanto, os compostos

conhecidos que causam câncer em ensaios extensivos com animais, apresentam resultado positivo neste teste em mais de 90 % dos casos.

As pesquisas sobre compostos químicos carcinogênicos tiveram um marco importante no ano de 1918, quando dois cientistas japoneses, Yamagiwa e Ichikowa, demonstraram que múltiplas aplicações tóxicas de alcatrão do carvão a coelhos produziram carcinomas de pele. Este experimento foi o primeiro a evidenciar que uma substância química poderia produzir câncer em animais e conseqüentemente em seres humanos. Em 1930 Kennaway e colaboradores isolaram uma substância química carcinogênica do alcatrão do carvão e identificaram-na como benzo(a)pireno.

Nos anos 50, James e Elizabeth Miller observaram que diversos compostos com estruturas químicas distintas produziam câncer em animais. Eles sugeriram que todos estes compostos precisavam ser ativados metabolicamente, transformando-se em derivados eletrofilicos capazes de reagir com centros nucleofílicos das proteínas, ARN e ADN. Esta proposta foi denominada teoria eletrofílica da carcinogênese. Desde então estudos têm comprovado que muitos carcinogênicos são metabolizados pelo citocromo P450 em intermediários eletrofilicos capazes de se ligar covalentemente ao ADN e produzir mutações nas células⁵.

Existem outros carcinogênicos que não atuam conforme a teoria eletrofílica. Os chamados promotores de tumores, por exemplo, funcionam através de um mecanismo epigenético, no qual a seqüência do ADN não é alterada. Eles modificam certos genes ou funções celulares (como a reprodução ou diferenciação celular).

Estes resultados fizeram com que Berenblum sugerisse em 1941 a carcinogênese como um processo no qual mais de um mecanismo estaria envolvido. Atualmente é

aceita a idéia de que o aparecimento do câncer ocorre em um processo de mais de uma etapa, e é conhecido como o modelo dos dois estágios.

1.2.1.1 - O teste de Ames

Vários são os testes qualitativos úteis para definir se uma substância apresenta atividade mutagênica ou não. Sem dúvida o mais conhecido é o chamado teste ou ensaio de Ames, por ser um procedimento rápido e de baixo custo. Este ensaio usa *Salmonellas typhimurium* que foram modificadas no gene que codifica uma das enzimas envolvidas na biosíntese do aminoácido histidina¹¹. Sem a histidina as bactérias não conseguem se reproduzir. O teste consiste basicamente em colocar em contato com as *Salmonellas* o composto supostamente mutagênico, que se possuir a propriedade de causar mutações deve alterar o ADN danificado das bactérias e devolver-lhes a capacidade de sintetizar a histidina. É feita então a contagem das mutações revertidas nas colônias⁵.

O teste já é usado como rotina para compostos químicos recém sintetizados. O resultado positivo no teste requer estudos em animais¹¹.

1.2.1.2 - Compostos policíclicos aromáticos e o câncer

Um bom exemplo de um CPA carcinogênico é o benzo(a)pireno (figura 1), um dos produtos da pirólise de hidrocarbonetos. No seu estado nativo ele não é genotóxico mas uma vez metabolizado pelo citocromo P 450 adquire um grupo funcional epóxido em sua estrutura e pode reagir com os aminoácidos que compõem o ADN potencializando o aparecimento de uma célula cancerosa.

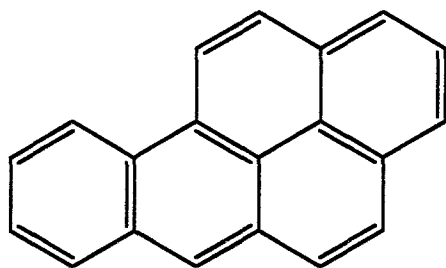


Figura 1 – Benzo(a)pireno

Outros CPAs que podem sofrer ativação carcinogênica metabólica pelo citocromo P 450 são a aflatoxina B1 (figura 2) e o aminofluoreno. O primeiro é produzido por fungos em sementes de cereais como no milho, na aveia e no amendoim, o segundo foi sintetizado para o uso como inseticida mas devido a sua toxicidade não foi liberado para ser produzido comercialmente².

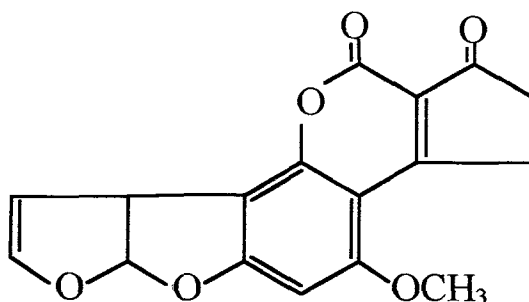


Figura 2 - Aflatoxina B1

Compostos como a 9-aminoacridina (9-AAC) atuam diretamente como indutores de alterações na cadeia do ADN (figura 3). Os compostos derivados da acridina exibem ação antibactericida, justamente devido a capacidade de seus grupos

básicos estabelecerem fracas ligações com espécies ácidas de constituintes celulares das bactérias, provavelmente nucleoproteínas do citoesqueleto¹².

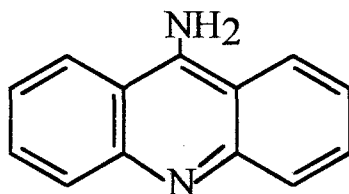


Figura 3 - 9-aminoacridina

1.2.1.3 – Corante azul de metileno

O conhecido corante catiônico azul de metileno (figura 4) atua como desinfetante e anti-séptico sobre microrganismos como plasmodios além de inibir algumas patogenicas, incluindo a *Mycobacterium tuberculosis*¹². A mutagenicidade do azul de metileno (AM) ainda não foi detectada em seres humanos.

O AM pode sofrer redução e assumir então sua forma leuco. Esta reação ocorre na presença de luz e do íon ferroso, com subsequente oxidação pelo oxigênio do ar¹³. Sua propriedade oxidante é útil como método de análise indireta de microorganismos no leite e derivados¹⁴.

Outras aplicações do AM acontecem na indústria de papel⁸⁵, para o tingimento, como traçador de águas residuais e na análise da classe de surfactantes biodegradáveis alquil sulfonatos lineares em águas¹⁵.

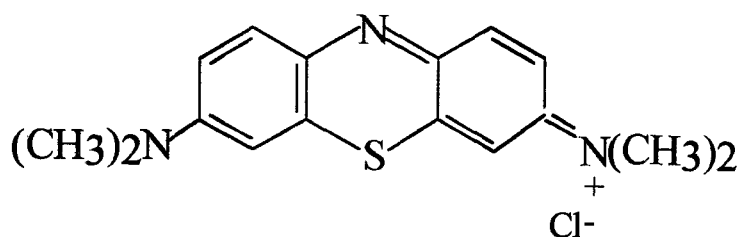


Figura 4 - Azul de metileno

1.2.2- Propostas de separadores

A simples remoção de compostos orgânicos dissolvidos em água pode ser feita com o uso de carvão ativado. O carvão sofre um tratamento térmico prévio para aumentar sua porosidade e conseqüentemente sua área superficial. O carvão ativado é mais comumente usado na forma granular sendo regenerado parcialmente através do aquecimento e oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos ¹⁶.

Métodos mais úteis para a recuperação e identificação de compostos orgânicos como os policíclicos aromáticos envolvem processos de extração com solventes e posterior fracionamento por cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa de alta resolução ou ainda cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa ¹⁷.

O macrocomplexo ftalocianina de cobre e seus derivados têm sido citados na literatura como compostos capazes de reconhecer CPAs. O estudo pioneiro foi iniciado por Hayatsu e colaboradores ⁶ ao suportar o macrocomplexo na forma do seu derivado, o corante reativo C.I. Blue 21 (figura 5) em algodão.

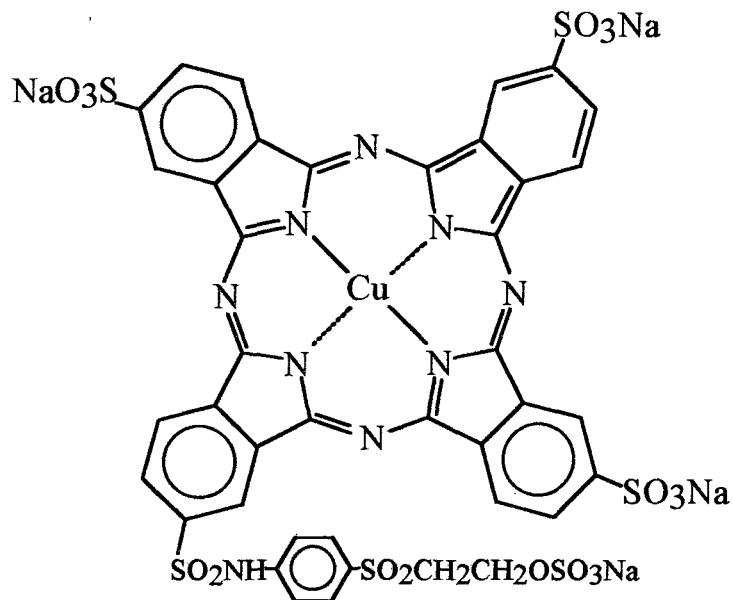
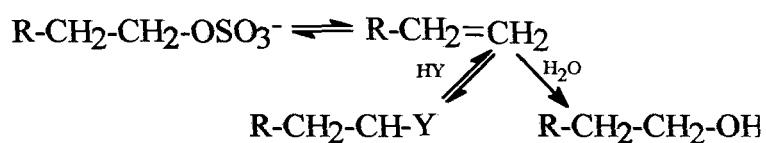


Figura 5 -Corante reativo C. I. Blue 21

Este corante reativo possui um radical que reage com os grupos hidroxila da celulose em uma reação de adição nucleofílica ⁴³ (esquema 1). Ele é também trissulfonado o que confere ao anel um caráter hidrofílico, importante para a sua ação em meio aquoso. O produto desta síntese foi chamado blue-cotton.



Esquema 1 – Mecanismo de adição nucleofílica de um corante reativo sobre fibra de celulose (HY).

Também um tipo especial de rayon amorfo foi usado como suporte (blue-rayon). Devido a forma da disposição das fibras de celulose neste tecido o corante reativo C.I Blue 21 pôde reagir mais efetivamente com elas e foi possível obter três vezes mais

grupos ativos ligados a celulose do que no algodão. Mais de sessenta compostos foram expostos ao blue-cotton e blue-rayon. Os melhores resultados de adsorção foram obtidos para aqueles compostos que exibiam em sua estrutura três ou mais anéis aromáticos condensados⁹.

Estudos com os mutagênicos 3-amino-1-metil-5H-pirido[4,3-b]indol, 9-aminoacridina, quinacridina, 2-aminofluoreno e 2-acetilaminofluoreno expostos ao blue-cotton demonstraram grande capacidade de serem adsorvidos por ele. O trabalho revelou que a saturação ocorre quando a razão molar entre a ftalocianina de cobre e o composto alcança o valor de um para um¹⁸.

O mecanismo de adsorção proposto assume a formação de um complexo entre os dois compostos através de interações hidrofóbicas face-a-face, se valendo da planaridade quase sempre existente entre as duas espécies.

Esta hipótese se apoia em estudos espectroscópicos que mostram uma mudança no valor do $\lambda_{\text{máx}}$ da ftalocianina de cobre trissulfonada para maiores comprimentos de onda, quando se compara o espectro entre o ligante livre e o complexado. Demonstrou-se também que quanto maior a capacidade de ser adsorvido maior é a contribuição no deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ ⁹.

A recuperação dos compostos policíclicos é feita via eluição com uma mistura de metanol/amônia concentrada (50:1), e sugere a participação das moléculas de amônia na dissociação do complexo pela sua coordenação ao átomo central do ligante.

O blue-cotton tem sido usado com sucesso para pré-concentrar ou separar CPAs de amostras de extratos de carne bovina e carne bovina assada, de águas de rios e da urina de fumantes. Todos estes compostos dão resultado positivo para mutagenicidade

quando submetidos ao teste com a *Salmonella typhimurium* segundo a metodologia de Ames^{6,7}.

Além do blue-cotton, outros autores têm sugerido matrizes para a ftalocianina de cobre e seus derivados com o propósito de aplicar como separadores de CPAs.

SAFARIK⁴² utiliza o derivado da ftalocianina corante reativo C.I. Blue 21 para preparar partículas de quitosana capazes de adsorver corantes de soluções aquosas.

POVEY e colaboradores⁸ prepararam microcápsulas reticuladas de poli (hexametilenotereftalamida) contendo polietilenoimina e a utilizaram para capturar a N-metil-N-nitroureia. O trabalho se propunha a mimetizar através dos grupos amino da polietilenoimina o ambiente reativo das cadeias de ADN. Posteriormente estas microcápsulas foram usadas como adsorvente para a ftalocianina de cobre tetrasulfonada (FCuT) e como suporte onde um derivado seu foi imobilizado. Ambos os materiais foram empregados na remoção do mutagênico benzo(a)pireno e seus metabólitos do trato gastrointestinal de camundongos¹⁹.

BOSS e colaboradores²⁰, LINTELMANN e colaboradores²⁸ e van BOMMEL e colaboradores⁴ demonstraram a possibilidade de pré-concentrar 1-hidroxipireno, adutos do benzo(a)pireno e vários hidroxifenantrenos de amostras de urina usando ftalocianina de cobre. Uma pré-coluna foi preparada com vidro poroso modificado²⁰ ou sílica^{4, 28} na qual um derivado da ftalocianina de cobre trisulfonada estava imobilizada covalentemente. Após a pré-concentração dos CPAs a pré-coluna foi conectada a uma coluna de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e a desorção foi feita com a fase móvel usada no sistema cromatográfico.

A quitina modificada como o reativo C.I. Blue 21 também tem sido sugerida como material de empacotamento para uma coluna de separação de CPAs, com

bons resultados²⁶. A comparação entre a capacidade de concentração de mutagênicos de águas de rios utilizando uma coluna de quitina modificada com o derivado de ftalocianina e uma coluna da resina XAD-2 mostrou uma maior eficiência para a coluna de blue-quitina²³.

Outros autores propuseram detectar compostos mutagênicos policíclicos através de cristais de quartzo piezoelétrico recobertos com filmes polimerizados por plasma de poliftalocianina de cobre, ferro, manganês, cobalto e politetrafenilporfirina de ferro. Uma diminuição na frequência foi observada para os cristais recobertos com poliftalocianina e politetrafenilporfirina de ferro quando adsorvidos com compostos como o benzapireno. Pouca ou nenhuma variação na frequência foi obtida para as demais poliftalocianinas²⁴. Estes resultados levaram os autores a acreditar em uma contribuição do tipo de átomo central na interação que ocorre entre os dois CPAs planares, onde não somente atrações do tipo $\pi - \pi$ estariam ocorrendo, mas também $d - \pi$.

Em um trabalho onde foi utilizado aminopropil-sílica modificada com ftalocianina de cobre e de níquel, como fase estacionária de cromatografia líquida de alta resolução, a fase que mostrou maior tempo de retenção foi aquela com ftalocianina de níquel. Os autores justificam o maior tempo de retenção para compostos heterocíclicos onde figuram átomos de nitrogênio pelas interações entre estes doadores de pares de elétrons e o orbital d do metal níquel. As interações agora não ocorrem apenas entre as nuvens π dos CPAs mas também com os orbitais d do metal níquel, o que não parece ocorrer para o cobre devido a sua característica em formar complexos planares^{25,26,27}.

1.2.3 - A blenda quitosana- álcool polivinílico

Blendas poliméricas são formadas a partir da mistura de dois ou mais polímeros que podem ser espontaneamente miscíveis entre si ou podem ser compatibilizados com a adição de aditivos ou copolímeros. A existência de interações entre os componentes da blenda favorece a miscibilidade. Estas interações podem ser do tipo dipolo-dipolo, forças de van der Waals ou ainda ligações de hidrogênio²⁹.

A mistura de polímeros se justifica pelo fato de que novos materiais com propriedades otimizadas em relação aos dos compostos puros podem ser muitas vezes obtidos. É o que ocorre com a blenda formada entre os polímeros quitosana (QTS) e álcool polivinílico (PVA).

A quitosana (figura 6), $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicose, é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina (esquema 2), um polissacarídeo natural que compõe o material estrutural e protetor de invertebrados marinhos e insetos. A quitina é o segundo biopolímero mais abundante da natureza, superada apenas pela celulose^{30,31}.

A quitosana é insolúvel em água, mas dissolve-se bem em ácidos orgânicos diluídos, como o ácido acético, produzindo uma solução viscosa.

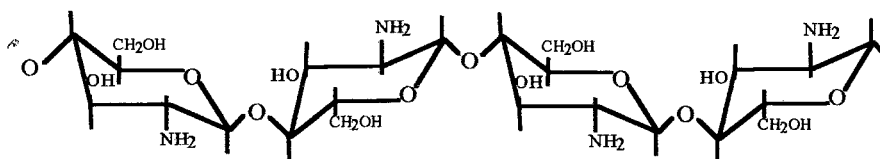
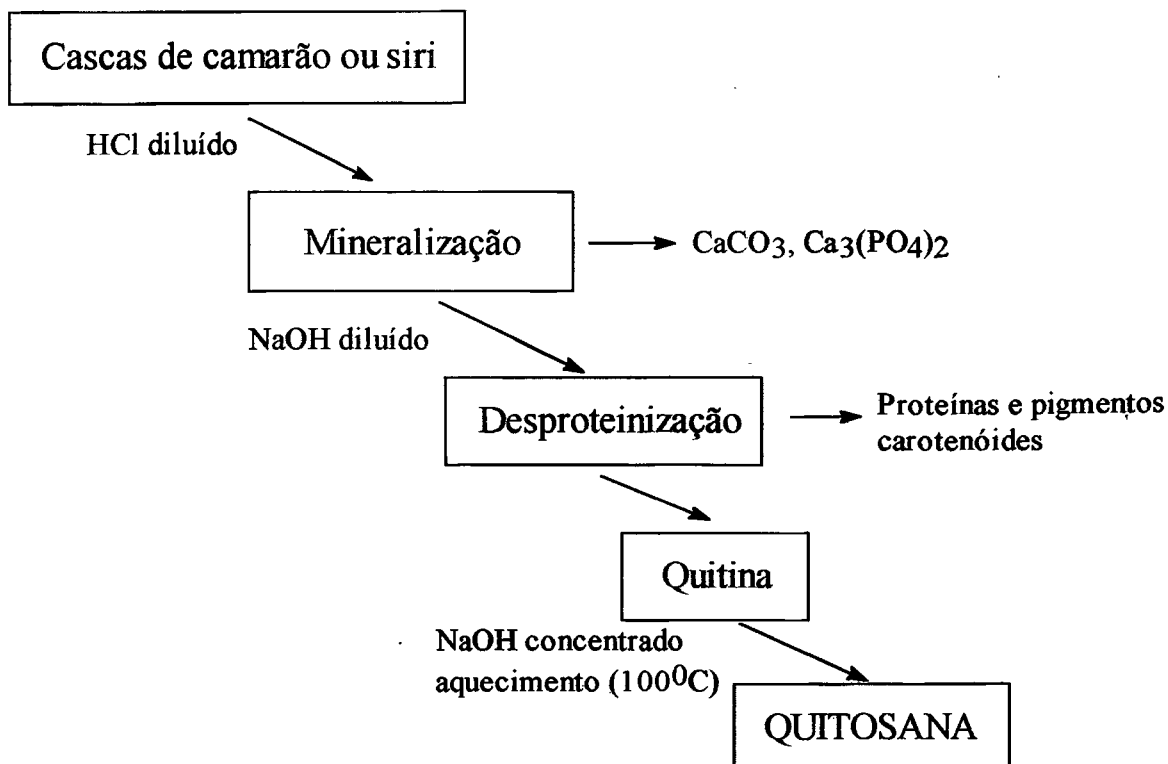


Figura 6 – Estrutura do polímero quitosana.

Em pH próximo a 3 os grupos amino de sua cadeia estão completamente protonados e o polímero carrega-se positivamente proporcionando sua dissolução. Tem valor de pKa entre 5,0 e 6,7 o qual depende da dimensão da cadeia do polímero. Seu peso molecular encontra-se em torno de $1,5 \times 10^5$ Daltons, com grau de polimerização de 600-1800 e uma extensão de 60-80% de desacetilação ³¹.

Os grupos amino presentes na estrutura da quitosana servem como sítios quelantes para íons de metais de transição. A QTS na forma de pó permite a remoção e pré-concentração de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em soluções aquosas, etanólicas e acetônicas ³² e também de corantes reativos e fotossensíveis ³³. Microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído podem ser usadas para remover metais como o cádmio ³⁴ ou na adsorção de corantes reativos ³⁵.

Quitina e quitosana também têm sido estudadas como sorventes para compostos orgânicos, em especial fenóis e clorofenóis. Estes dois polímeros foram usados na forma de fase sólida em cromatografia líquida de alta eficiência ³⁶.



Esquema 2 – Fluxograma simplificado para a obtenção da quitosana.

A QTS tem aplicação como sutura cirúrgica, no desenvolvimento de pele artificial, na fabricação de papel, etc ³¹.

A mistura na forma de blenda ocorre com outros polímeros além do PVA ⁸². Com a poliamida 6, no momento da formação do filme ocorre a separação de fase. A QTS sedimenta-se na parte inferior do filme, ficando a poliamida 6 na parte superior ⁵¹. Para a mistura com a celulose melhores resultados são obtidos, como demonstram os estudos de raio-X. Os difratogramas mostram diminuição da cristalinidade da celulose e ensaios de tração indicam um aumento na resistência à tração do filme formado. Estes resultados caracterizam uma miscibilidade relativa entre os dois polímeros onde participam moléculas de água ⁴⁹. Na mistura com viscosose rayon, a compatibilização é alcançada com

a adição de N, O- dicarboximetilquitosana. A miscibilidade é confirmada por análise dinâmico mecânica e calorimetria de varredura diferencial ⁵².

O PVA (figura 7) é preparado a partir da alcoólise do acetato de polivinila com etanol ou metanol usando ácido ou base como catalisadores ³⁷.

Suas propriedades estão ligadas ao peso molecular e ao grau de hidrólise dos grupos acetato. Com o aumento de ambos aumentam também a viscosidade, a tenacidade, a resistência á água e a adesão a superfícies hidrofílicas, mas diminui a flexibilidade e a solubilidade em água ³⁸.

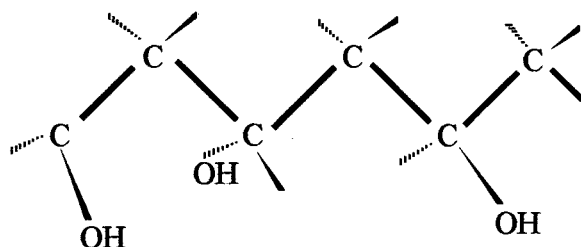


Figura 7 – Estrutura do polímero PVA

O PVA é largamente usado como agente espessante para vários sistemas de emulsões e suspensões e como aditivo hidrofílico onde a solubilidade em água seja algo desejável.

Os polímeros QTS (grau de desacetilação em torno de 93 %) e PVA (grau de hidrólise de 98 %) foram estudados por MIYA e colaboradores ¹⁹ na forma de uma blenda. Os autores demonstraram que a blenda é miscível e que a sua resistência à tração têm valores superiores aos dos componentes puros. A força de tração encontra o seu valor máximo em torno de 20 % de QTS (m/m) nas amostras drenadas e 10 % de QTS

(m/m) para as amostras úmidas. Análises por espectroscopia no infravermelho revelaram que a otimização nas características mecânicas do material estão relacionadas a existência de interações do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e amino da quitosana e os grupos hidroxila do PVA ^{39, 48}. KIM e colaboradores ⁴¹ preparam a blenda quitosana- PVA e a reticularam com glutaraldeído, otimizando sua propriedades mecânicas como resistência à tração e à deformação. A reticulação pode prejudicar a capacidade de intumescimento da blenda ⁴⁸.

Pelo método da coacervação salina MIGUEZ e colaboradores ⁴⁴ prepararam microcápsulas de QTS- PVA e microencapsularam a enzima urease, utilizando o material com sucesso na catálise de conversão de uréia em amônia. Microcápsulas formalizadas com formaldeído e tratadas com o ligante dimetilglioxima foram usados na remoção de níquel de solução aquosa ⁴⁰.

A blenda QTS/PVA também encontrou utilidade no desenvolvimento de um filme fotocurável negativo para placas de circuitos eletrônicos e na preparação de tela serigráficas ⁴⁵. Uma blenda com a composição de QTS em 40 %, após quelação com cobre, mostrou capacidade de inibição do crescimento de bactérias ⁴⁶.

1.2.4 - Ftalocianinas

Ftalocianinas são um grupo de compostos sintéticos descobertos casualmente em 1928 durante a fabricação de ftalimida, quando vários lotes do produto apresentavam cor azul, devido a presença de ferro procedente dos reatores em que o revestimento de porcelana havia começado a oxidar-se. A Scottish Dyes LTD, fábrica inglesa de

corantes onde tudo ocorreu, encarregou o químico inglês R. P. Linstead de estudar o problema. Suas investigações foram publicadas em 1934⁵³.

Estruturalmente as ftalocianinas são macrocíclicos planares que comportam no seu centro de simetria um átomo metálico⁵⁴, fixado por ligações covalentes ou eletrostáticas, dependendo o tipo de metal (figura 8). Alguns metais que podem ocupar o centro deste ligante são: Mg, Pb, Ni, Sb, Pt, Zn, Hg, Sn, Pd, Co, Cu, Na e Li. Atualmente são conhecidos complexos de ftalocianina de 63 metais^{53, 54, 55}.

A síntese de tais compostos pode ser realizada com relativa facilidade a partir de anidrido ftálico em presença de amônia ou de qualquer derivado nitrogenado do ácido ftálico, como a ftalimida, ftalonitrilo e ftalamida, quando aquecidos com os próprios metais ou derivados seus⁵³.

Os compostos de ftalocianina são em geral muito estáveis e insolúveis em soluções alcalinas ou ácidas e solventes orgânicos, chegando mesmo a serem apenas solubilizados por ácido sulfúrico concentrado, como é o caso da ftalocianina de cobre(II). Dessa forma é desejável muitas vezes que o anel do macrocíclico seja sulfonado ou carboxilado para que torne-se solúvel em meio aquoso.

Uma rota de síntese para a preparação de ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas que produz bons rendimentos e grau de pureza elevado, é aquele adaptado por WEBER e BUSCH⁵⁶. O método utiliza uma mistura reacional contendo sal monosódico de ácido 4-sulfoftálico, cloreto de amônio, uréia, molibdato de amônio e sulfato de cobalto(II) heptahidratado. A mistura é adicionada vagarosamente a 40 mL de nitrobenzeno a 180 °C. A reação se completa em 6 horas. A partir de então o sólido é filtrado e lavado com metanol para daí passar a várias etapas de reprecipitação para purificação completa do produto.

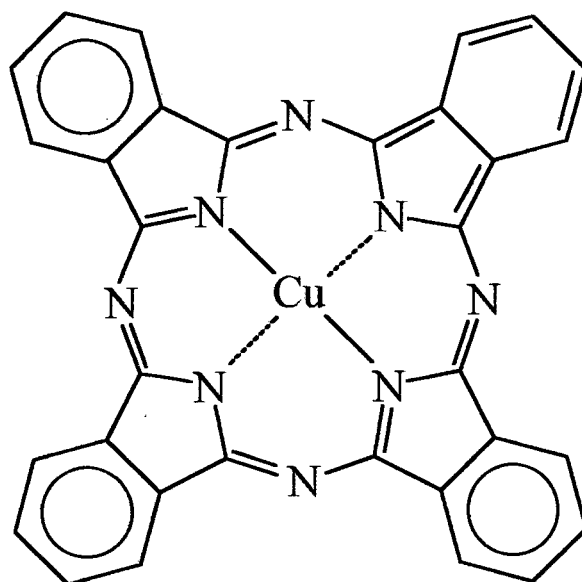


Figura 8 - Ftalocianina de cobre(II)

Derivados carboxilados podem ser preparados pela reação da ftalocianina metálica com ácido tricloroacético ou pela ação de fosgênio e cloreto de alumínio⁵⁷.

Na síntese das ftalocianinas há a condensação entre si de quatro núcleos isoindólicos, formando um sistema policíclico aromático⁵³. A semelhança estrutural com as porfirinas confere as ftalocianinas a propriedade de absorver fortemente na região do visível e são usadas, na forma de seus derivados solúveis em água, como corantes de tecidos naturais e sintéticos e também de papel. Um sério problema que envolve as ftalocianinas solúveis em meio aquoso é a sua forte tendência em formar dímeros ou mesmo agregados quando a concentração do corante é alta. Este fenômeno é usualmente descrito como a associação coplanar entre os anéis do macrocíclico através do aumento das forças atrativas de van der Waals^{58, 59, 60}.

A ftalocianina de cobre e seus derivados oferecem excelente resistência ao calor e a luz, a ataques ácidos ou alcalinos e por isso estão presentes em praticamente todos os tipos de tintas para impressão e pinturas em geral, plásticos, tecidos, argamassas, sabões,

detergentes e outros produtos de limpeza. São pigmentos de cor azul que podem adquirir tons de verde ou mesmo tornarem-se verdes sendo clorados ou bromados⁵⁵.

A semicondutividade para ftalocianinas metalizadas foi primeiramente descrita em 1948⁵⁴ e os estudos que se seguiram, principalmente envolvendo a ftalocianina de cobre, indicaram aplicações na tecnologia de sensores para gases como o NO₂, NO, NH₃ e gás de cozinha. Filmes finos feitos com o macrocomplexo variam sua condutividade na presença de moléculas de gases adsorvidos. A elucidação da estrutura dos filmes, os mecanismos para o processo e a otimização destes materiais têm recebido a atenção de muitos autores^{61,62,63,64,65,66}.

As ftalocianinas possuem também características estruturais que favorecem a fotocondutividade. As ligações conjugadas em seu anel aromático absorvem a luz da região complementar ao azul-verde no espectro do visível. A ftalocianina de cobre têm sido usada como dopante para células solares feitas com o polímero condutor polianilina. Os resultados demonstram que há um aumento na magnitude e na amplitude da região de absorção dos filmes⁶⁷.

Em determinadas condições as ftalocianinas podem agir como catalisadores. A primeira menção desta propriedade é feita na literatura por Calvin, Cockbaine e Polany em 1938. Suas investigações revelaram que cristais de ftalocianina e ftalocianina de cobre catalisavam a intertroca atômica entre hidrogênio e vapor de água e catalisam a formação de água a partir de hidrogênio e oxigênio⁵⁴. Ftalocianinas têm sido usadas para catalisar a polimerização de metacrilatos, nitrilas e polimetilenos, bem como as formas sulfonadas da ftalocianinas de cobalto e vanádio catalisam oxidações orgânicas, como a conversão aeróbica de tióis a disulfeto. Esta última possibilidade tem especial importância e é utilizada industrialmente na eliminação de mercaptanas alquílicas e

aromáticas das frações de petróleo, em um processo conhecido como adoçamento^{55,56}. Autores demonstraram que melhores resultados neste tipo de catálise podem ser obtidos se o macrocíclico for encapsulado em zeólitas ou intercalado em argila⁶⁸.

As ftalocianinas de cobre, ferro e níquel também encontram aplicação na remediação de CPAs que são mutagênicos, pois exibem afinidade seletiva por esta classe de substâncias^{9,22,25,27}.

1.2.5 – Processos de microencapsulação^{69,70}

A microencapsulação é um método de imobilização e proteção por aprisionamento que encontra grande aplicação em diferentes campos tecnológicos. Pode ser usada na liberação controlada de componentes ativos, na proteção do núcleo contra a degradação pelo oxigênio do ar ou por raios ultravioleta, retardando a evaporação de uma fase interna volátil ou ainda garantir a seletividade de um processo de adsorção ou extração.

A microcápsula é uma pequena membrana que envolve um material contido em seu interior. O encapsulado é chamado de núcleo, fase interna ou recheio. Na formação de algumas microcápsulas, o sólido finamente dividido, como uma droga por exemplo, é suspenso na solução polimérica. Gotas então são formadas e solidificadas. Neste caso a parede formada é contínua (microesfera) e o sólido agora está contido na matriz polimérica.

As microcápsulas têm em geral um diâmetro na faixa de 1 a 1000 microns. O material de que é constituída sua parede é selecionado de acordo com as propriedades físicas do núcleo e com o objetivo da microencapsulação, sendo que geralmente são

empregados polímeros naturais ou derivados como o alginato, carragenana, pectina e quitosana⁷¹ ou sintéticos.

Muitos métodos para produzir microcápsulas têm sido propostos (mais de duzentos processos já foram citados na literatura) e variam dependendo da solubilidade do polímero que constituirá a membrana da microcápsula, solubilidade do material a ser encapsulado, tamanho de partícula, permeabilidade, tipo e velocidade da liberação do conteúdo do núcleo, energia livre superficial, propriedades físicas e detalhes econômicos na sua manufatura.

Os princípios básicos das técnicas existentes podem ser apresentados em dois métodos: polimerização interfacial e separação de fase.

1.2.5.1 - Polimerização interfacial

Neste método os dois reagentes são reunidos e polimerizam em uma interface. A reação ocorre rapidamente, sendo que a base desta técnica está na reação entre um cloreto de ácido e um composto que possua um átomo de hidrogênio ativo, tal como uma amina ou um álcool. Podem ser formados desta maneira poliésteres, poliuréias, poliuretanos ou policarbonatos.

Para a microencapsulação de pesticidas a empresa norte-americana Pennwalt Corporation desenvolveu um método baseado na polimerização interfacial. No processo uma solução de pesticida e um cloreto diácido (o solvente pode ser o tolueno, por exemplo) são emulsificados em água e uma solução aquosa contendo uma amina e um isocianato polifuncional é adicionado. A base está presente para neutralizar o ácido formado durante a reação. O polímero condensa-se como uma membrana na interface

das gotas da emulsão. O isocianato atua como um agente reticulador, tornando a parede rígida e semipermeável. Surfactantes são usados no processo para controlar o tamanho das partículas.

Outro método similar coloca os reagentes da policondensação em fases distintas e formam uma emulsão na qual a fase orgânica contém o monômero e a fase aquosa o iniciador que provoca a polimerização na superfície da gota. Neste processo podem ser usados monômeros tais como o estireno, metacrilato de metila, acetato de vinila e acrilonitrila. Os iniciadores podem ser o peróxido de hidrogênio, peróxido de acetila, peróxido de zinco e hidróxidos de metais alcalinos.

1.2.5.2 - Separação de fase

Neste processo o material a ser encapsulado é primeiramente suspenso em uma solução do material de composição da microcápsula. O polímero é então induzido a separar-se como uma fase líquida viscosa através de diferentes técnicas: adição de um não solvente do polímero, pela diminuição da temperatura ou pela adição de um segundo polímero com grande solubilidade no solvente. Quando o polímero forma a parede da microcápsula separando-se como uma fase líquida rica no polímero, esta fase é chamada de coacervado e o processo denominado coacervação. A coacervação é reconhecida pela turbidez, formação de gotículas ou separação de camadas líquidas.

A coacervação pode ser simples, ou complexa.

A coacervação complexa foi utilizada pela empresa National Cash Register (NRC) Company na tecnologia do “papel carbonado”. O coacervado foi formado pela reação entre uma gelatina e goma arábica. No processo, gelatina tendo uma alto ponto

isoeletrico e goma arábica, que possui muitos grupos carboxila, são adicionados a uma suspensão onde está presente o material a ser microencapsulado. A reação entre os polímeros forma microgotas de um coacervado. A microcápsula assim feita pode ser enrijecida de várias formas, como pela adição de glutaraldeído. A técnica da coacervação complexa traz bons resultados no revestimento de materiais sólidos e oleosos. As membranas são polares e têm pouca permeabilidade a moléculas apolares.

A coacervação simples se baseia na adição de um não solvente do polímero que irá compor a parede da microcápsula. Neste processo o encapsulado é tipicamente solubilizado em água e uma possibilidade é dispersá-lo em uma solução de cloreto de metileno com acetato de celulose butirada. Tolueno, um não-solvente para este polímero, é adicionado vagarosamente para causar a coacervação do acetato e o recobrimento da fase interna ao separar-se da solução. A membrana é enrijecida pela adição de éter de petróleo para retirar o solvente das paredes. Este processo têm sido usado para encapsular alguns compostos orgânicos através da emulsificação deles em soluções aquosas antes da coacervação.

Uma outra maneira de induzir a formação de uma fase rica em polímero é pela adição de um eletrólito. Neste tipo de coacervação o polímero é separado da solução aquosa devido ao efeito da concentração de um sal (efeito "salting out").

Através de coacervação salina têm sido produzidas microcápsulas formadas por uma blenda polimérica composta de quitosana/ álcool polivinílico. A microcápsula obtida pode ser utilizada para encapsular a enzima urease⁴⁴ ou na liberação controlada de rifampicina⁸⁰.

1.2.6 - Sorção

A existência de afinidade entre uma superfície e uma dada substância é um fenômeno que pode ocorrer devido a forças atrativas do tipo dipolo- dipolo, interações de dipolo induzido (forças de van der Waals) entre outras. Este tipo de afinidade é chamado de adsorção física. Existe também a adsorção chamada de química, na qual acontecem ligações formais entre a substância e a superfície em questão com a transferência de elétrons.

A adsorção física ocorre de maneira característica sem a necessidade de energia de ativação sendo sempre exotérmica reversível e o equilíbrio pode ser estabelecido rapidamente ⁷².

O termo adsorção está relacionado a retenção da substância na superfície do material adsorvente. A retenção desta substância também no interior do material através de difusão é conhecido como sorção ⁴³.

1.2.6.1 - Isotermas de sorção

A afinidade entre uma superfície e uma substância em solução líquida pode ser avaliada através da investigação da distribuição de equilíbrio entre o soluto na solução e aquele sobre a superfície.

A quantidade de soluto sorvida por uma massa de sorvente (q dado em mg/g) é geralmente uma função da concentração de soluto no equilíbrio de sorção (C , dado em mg/L) e da temperatura do sistema, tal que $q = f(C, T)$. A temperatura constante, q é

apenas uma função de C , sendo que esta expressão é conhecida como isoterma de sorção ⁷³.

Vários modelos têm sido propostos para a função f . Dentre elas as que são mais importantes para descrever equilíbrios de sorção em solução são os modelos de Langmuir e de Freundlich. Estes modelos derivam de propostas usadas no estudo da adsorção de gases por sólidos ⁴³.

O modelo de Langmuir assume que os sítios de adsorção são energeticamente idênticos; que cada sítio pode acomodar somente uma espécie do sorvato e de que forças atrativas ou repulsivas entre as moléculas sorvidas em sítios vizinhos são consideradas negligenciáveis ⁷². Matematicamente a isoterma de Langmuir pode ser representada pela seguinte expressão:

$$q = \frac{KMC}{(1 + KC)} \quad (\text{equação 1})$$

Sendo q a quantidade de soluto sorvida pelo sorvente (em mg/g), M a capacidade máxima de sorção do sorvente (em mg/g), K uma constante e C a concentração do soluto em solução no equilíbrio (em mg/L).

Os parâmetros de sorção podem ser estimados para o modelo de Langmuir através de uma das várias propostas de linearização para esta isoterma ^{33, 84}(tabela 1). Cada opção de linearização traz uma distribuição distinta dos erros e então uma estimativa diferente para os parâmetros de sorção em cada caso.

Tabela 1 – Exemplos de linearização para a equação de Langmuir e determinação dos parâmetros de sorção.

Equação (y = ax + b)	K	M
$\frac{C}{q} = \frac{1}{KM} + \frac{C}{M}$	a/b	1/a
$\frac{1}{q} = \frac{1}{KMC} + \frac{1}{M}$	b/a	1/b
$\frac{q}{C} = KM - Kq$	b/a	a

Os erros no método da linearização do modelo da isoterma de Langmuir estão associados a falta de descrição dos dados experimentais em uma, ou em ambas, das regiões distintas e extremas que compõem a curva.

Na equação 1 podemos perceber que a baixas concentrações do soluto o termo KC passa a ser negligenciado e a isoterma assume a forma de uma equação de reta que passa pela origem ($q = MKC$). Por outro lado, ao trabalharmos com concentrações elevadas o denominador da equação 1 pode ser representado apenas por KC e então obtemos a expressão $q = M$, onde M aparece como a região de saturação do sorvente. A falta de dados experimentais nestas regiões da curva da isoterma causa desvios nos valores estimados de K e M .

Como alternativa de método para a obtenção destes parâmetros tem-se utilizado a regressão não-linear⁸⁶. O método é oferecido em uma variedade de programas de computador destinados ao tratamento de dados e que estão disponíveis comercialmente.

Desvios no ajuste de dados para o modelo de isoterma de Langmuir podem ser também esperados devido a limitações na sua capacidade de descrever os resultados. O modelo de Langmuir não considera o fato de que o aumento do recobrimento da superfície do sorvente ocasiona uma diminuição no calor de adsorção. Este fenômeno está relacionado as forças de repulsão entre as moléculas do soluto sorvidas e a características heterogêneas da superfície do sorvente⁷².

Alternativamente ao modelo de Langmuir há o modelo de Freundlich, observado empiricamente na forma:

$$q = KC^\beta \quad \text{(equação 2)}$$

Sendo C a concentração do sorvato em solução no equilíbrio, K uma constante e β uma parâmetro associado termodinamicamente as mútuas interações entre as espécies sorvidas. Um valor de β menor que a unidade, como em geral ocorre, significa que as moléculas sorvidas se repelem umas as outras^{72,73}. Os parâmetros podem ser estimados através da linearização:

$$\log q = \log K + \beta \log C \quad \text{(equação 3)}$$

O modelo de Freundlich pode também ser obtido através de um tratamento matemático da isoterma de Langmuir, onde a diminuição do calor de adsorção ocorre de forma logarítmica com o aumento do recobrimento. Na sua forma empírica o modelo de Freundlich não indica uma condição de saturação para a sorção.

Dada a proximidade entre os dois tipos de isotermas apresentadas, é possível sugerir que elas possam compor um terceiro modelo baseado na equação de Langmuir onde o parâmetro β apareceria como uma correção relacionada a variação do calor de adsorção:

$$q = \frac{KC^\beta M}{(1 + KC^\beta)} \quad (\text{equação 4})$$

Esta equação é conhecida como modelo de isoterma de Langmuir- Freundlich e não pode ser linearizada. Estimar os parâmetros de sorção a partir de dados experimentais utilizando este modelo exige o ajuste dos dados pelo método de regressão não- linear.

Dentre várias propostas de isotermas ajustadas pelo método da regressão não- linear a escolha do modelo que representa de forma mais adequada os dados experimentais pode ser avaliado através do desvio médio relativo (dmr). O dmr é obtido através de uma comparação entre os resultados reais e aqueles encontrados pelo ajuste por regressão não- linear para cada modelo (equação 5).

$$\text{dmr} = 100 \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i\text{exp}} - q_{i\text{cal}}}{q_{i\text{exp}}} \right| \quad (\text{equação 5})$$

2 - OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 – OBJETIVO GERAL

Imobilizar o macrocíclico |ftalocianina de cobre tetrasulfonada| na blenda polimérica QTS/ PVA e realizar estudos de sorção e desorção de |compostos policíclicos aromáticos| tomando como modelos o corante azul de metileno e o composto 9-aminoacridina.

2.1.1 – Objetivos específicos

- a) Imobilizar o macrocomplexo azul ftalocianina de cobre tetrasulfonado (FCuT) através do método de coacervação salina, utilizando o sistema polimérico QTS- PVA;
- b) Estudar a morfologia do material formado;
- c) Realizar estudos de sorção de compostos policíclicos aromáticos, tais como azul de metileno e 9-aminoacridina, utilizando blenda QTS- PVA contendo ftalocianina de cobre tetrasulfonada;
- d) Estudar o tipo de interação existente entre os compostos policíclicos aromáticos e o macrocomplexo.

3 - EXPERIMENTAL

3.1 - REAGENTES E EQUIPAMENTOS

A ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada (pureza 51%), a quitosana e a 9-aminoacridina utilizadas nos experimentos foram obtidas da Sigma Chemical CO., o álcool polivinílico é de origem da Vetec Química Fina LTDA. e o corante azul de metileno e o hidróxido de sódio do Labsynth. O sal sulfato de sódio (anidro) foi fornecido pela ACS e os álcoois metílico e etílico da Nuclear. Todos os demais reagentes usadas possuíam grau de pureza analítico.

As titulações na determinação do grau de desacetilação da quitosana foram feitas com um titulador automático T 80/20 da Schott Geräte e as medidas de condutância pelo condutivímetro da Micronal, modelo B330. Na produção das microesferas foi usada uma bomba de seringa modelo MQBSG1/302 e o banho termostatizado MQBTCA-100, ambos equipamentos da Microquímica.

As análises elementares foram feitas em um aparelho da Perkin Elmer, modelo 2400 e no CHNS-O EA 1100 da CE Instruments.

Os espectros de infravermelho foram feitos usando o FT Infrared Spectrophotometer 16 PC, da Perkin Elmer.

Análises termogravimétricas para as amostras foram feitas em aparelhos da Shimadzu, DSC 50 e TGA 50 e as micrografias de MEV no equipamento de modelo XL 30 da Philips.

Para a determinação de cobre usamos o espectrômetro de absorção atômica Hitachi Z8230.

As medidas de pH foram feitas em um pH-metro da Corning, modelo 350 e os experimentos de sorção em um banho termostatizado com agitação da Lab-Line Instruments, modelo 3540.

Para as medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta e do visível utilizamos o aparelho Hitachi, modelo U-3000 e um espectrofotômetro digital modelo 724-visível obtido da Fluxo Mar Com. Imp. e Exp. Ltda.

3.2 - PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA

Quitosana foi dissolvida em ácido acético 3% (v/v) e reprecipitada com NaOH 1,0 mol/L. O precipitado foi lavado com água até completa neutralização e seco em estufa a 60°C para depois ser pulverizada em moinho.

3.3 - MEDIDA DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

Uma amostra de quitosana (em torno de 100 mg), previamente seca em estufa a 60 °C por 4h, foi dissolvida em 5,0 mL de HCl 1,0 mol/ L onde adicionamos 450 mL de NaCl 0,001 mol/ L. Após a completa dissolução do polímero e na presença de nitrogênio, a solução foi titulada com NaOH padrão 0,093 mol/L sendo que o ponto de equivalência foi determinado condutometricamente ⁷⁴. Um dos gráficos obtidos pode ser vista na figura 9. Primeiramente o excesso de ácido é neutralizado (V_1) e a seguir os grupos amino da quitosana são deprotonados (V_2).

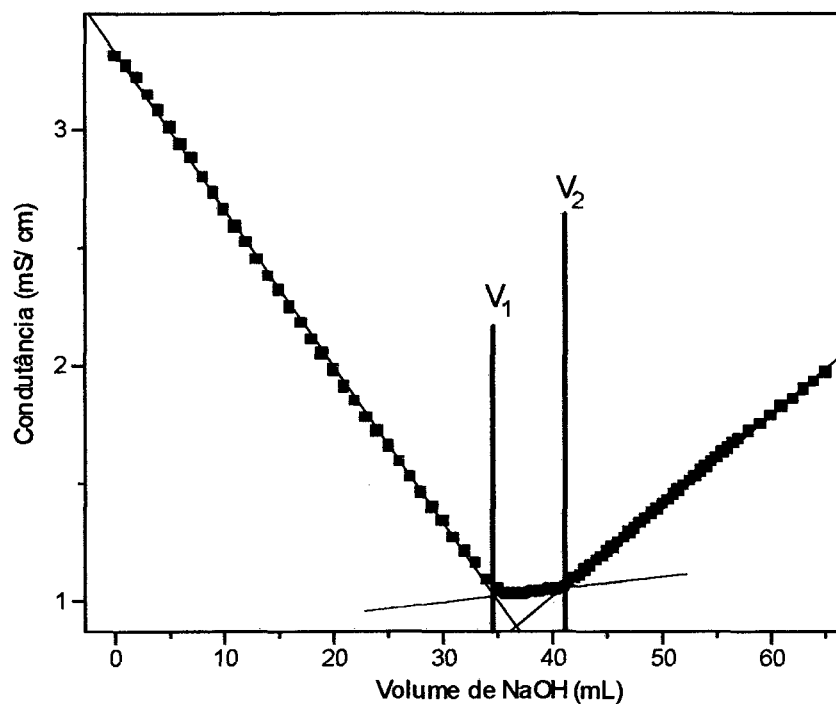


Figura 9 – Determinação do grau de desacetilação da quitosana (0,103 g) por titulação condutométrica.

O grau de desacetilação encontrado para a quitosana através da **equação 6** foi de 87,6 % (média de duas determinações).

$$\% \text{RNH}_2 = \frac{(\Delta V \cdot M) \cdot 161 \cdot 100}{m} \quad \text{(equação 6)}$$

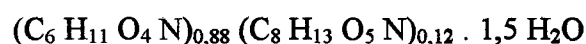
Na equação, ΔV é a diferença entre os volumes V_2 e V_1 , M representa a concentração da base, **161** é a massa molar em gramas da glicosamina (monômero da quitosana) e m a massa de quitosana usada na titulação. Um alto grau de desacetilação para a quitosana garante uma boa solubilidade em ácidos diluídos e conseqüentemente uma ótima interação com o PVA.

A quitosana também foi caracterizada por análise elementar, como mostra a tabela 2:

Tabela 2 – Dados de CNH para a QTS (percentual em massa).

C	H	N
39,70	6,89	7,32

Considerando a existência de água no polímero analisado e o grau de desacetilação encontrado, obtivemos a seguinte fórmula mínima para a QTS:



3.4 - PREPARAÇÃO DA BLENDA (QTS- PVA) INCORPORADA COM FTALOCIANINA DE COBRE TETRASULFONADA (FCuT)⁷⁵

Em 100 mL de água destilada foi dissolvida ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada (FCuT) e a seguir foi adicionado 13,6 g de PVA, sendo a mistura aquecida moderadamente até dissolução completa do polímero. A esta juntamos uma solução de quitosana (1,4 g em 100 mL de ácido acético 5%) que sob agitação por 10 h a 60 °C formou uma blenda azul homogênea. A quantidade de FCuT adicionada aos 100

mL da solução de PVA foi de 600 mg para se obter a blenda B1, 330 mg para a blenda B2 ou 160 mg para blenda B3. Material para uso como controle foi também preparado como descrito acima, apenas suprimindo o macrocomplexo de cobre da etapa preparativa. A proporção dos polímeros quitosana e PVA utilizada (9/91) foi escolhida conforme otimização já realizada em trabalhos anteriores^{19,40,44}.

3.5 - PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS

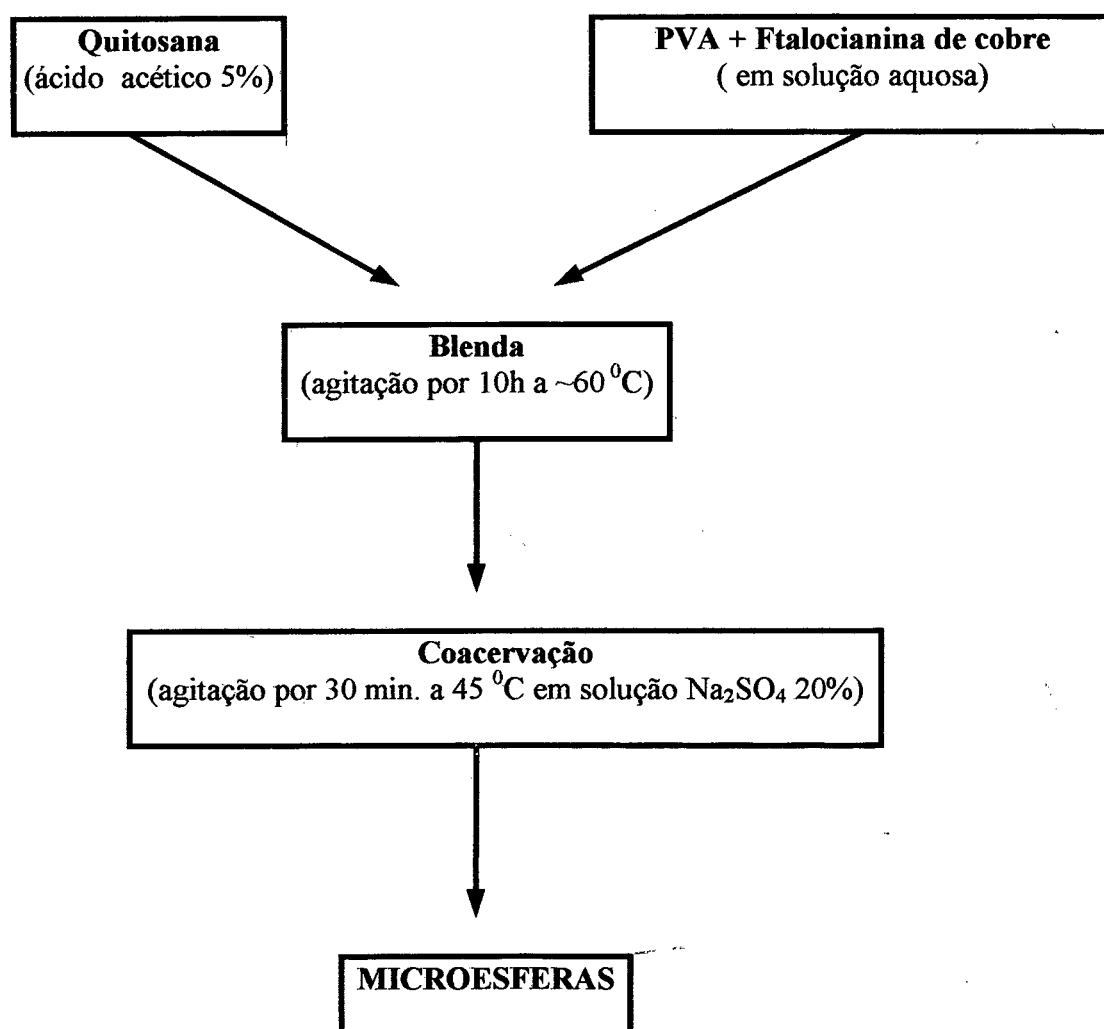
A blenda contendo o complexo de cobre foi coagulada na forma de microesferas pelo método da coacervação salina. A produção das microesferas ocorreu da seguinte maneira: em uma seringa com uma agulha de 0,33 mm de diâmetro tomou-se o volume de blenda a ser coagulado, e com a ajuda de uma bomba de seringa gotas da blenda foram adicionadas ao não- solvente para coagulação. A temperatura do coagulante foi mantida em 45 °C e as microesferas permaneceram por 30 minutos sob agitação nesta solução. Após este período elas foram separadas mecanicamente do coagulante e estocadas em uma solução de sulfato de sódio 20% (m/v).

Foram usadas diferentes soluções para a coagulação cujas composições foram as seguintes:

- a) solução de sulfato de sódio na concentração de 187 g/L;
- b) solução de sulfato de sódio na concentração de 187 g/L onde dissolveu-se hidróxido de sódio suficiente para obter uma concentração de 2,0 mol/L;
- c) solução de sulfato de sódio na concentração de 187 g/l e hidróxido de sódio suficiente para alcançar a concentração de 1,2 mol/L.

- d) solução de sulfato de sódio 187 g/L e hidróxido de sódio na concentração de 0,5 mol/L.

No momento da coagulação, etanol foi adicionado na quantidade de 20 mL para cada 150 mL de solução coagulante com o intuito de evitar a aglutinação das espécies em formação (esquema 3).



Esquema 3 – Fluxograma resumido para preparação das microesferas.

Nas condições onde as microesferas foram formadas em meio alcalino (b, c e d), após separadas elas foram lavadas com a solução estoque até que não fosse mais possível identificar a presença de base na água de lavagem.

De maneira idêntica coagulou-se a blenda QTS/ PVA como controle em cada caso. Todo material produzido foi estocado a temperatura ambiente em solução de sulfato de sódio 20% até o momento do uso.

O tratamento com NaOH teve por objetivo aumentar o grau de saponificação do PVA para torná-lo desta maneira mais hidrofóbico. Isso garante maior estabilidade para as microesferas em soluções aquosas aumentando sua resistência e possibilitando o reuso.

A tabela 3 resume as condições e a simbologia usada para cada espécie formada.

Tabela 3 - Tipos de microesferas produzidas. A simbologia adotada considera a concentração de FCuT incorporada a blenda e a condição da coagulação.

Blenda	FCuT incorporada a blenda QTS/PVA (mmol/L)	Condição de coagulação	NaOH na solução salina de coagulação (mol/L)	Microesfera formada
QTS/PVA	0	a	0	Ca
B1	1,8	a	0	M1a
QTS/PVA	0	b	2,0	Cb
B1	1,8	b	2,0	M1b
QTS/PVA	0	c	1,2	Cc
B1	1,8	c	1,2	M1c
B2	1,0	c	1,2	M2c
B3	0,5	c	1,2	M3c
QTS/PVA	0	d	0,5	Cd
B3	1,8	d	0,5	M1d

3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os polímeros puros bem como a blenda QTS-PVA foram analisadas por espectroscopia no infravermelho na forma de filmes. Os filmes foram formados espalhando a solução de interesse sobre uma placa de material plástico. Quando ocorreu a evaporação do solvente houve a formação do filme.

Análises termogravimétricas foram feitas para o pó dos polímeros puros ou tratados e para amostras das espécies formadas nas diferentes condições de coagulação com o objetivo de avaliar as características térmicas dos materiais.

A morfologia interna e externa das microesferas obtidas nos diferentes processos foi observada em amostras liofilizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A determinação da quantidade de ftalocianina de cobre tetrasulfonada incorporada às blendas foi feita por espectrometria de absorção atômica para o metal cobre. A preparação destas amostras envolveu a mineralização do material com ácido nítrico e diluição para a concentração de cobre compatível com a sensibilidade do aparelho (1 a 8 mg/L).

3.6.1 - Grau de intumescimento

As blendas B1, B3 e material de controle foram coaguladas na condição “c”. As microesferas formadas (M1, M3 e C) foram caracterizadas quanto ao intumescimento frente a diferentes pHs e também diversas concentrações salinas de Na₂SO₄.

Um mililitro de material coagulado foi exposto a 25 mL de solução salina não tamponada (0, 14, 30, 60, 100, 140 e 200 g/L) por 90 minutos na temperatura de 26 °C

($\pm 0,5$) com agitação de 125 rpm. As mesmas quantidades e condições foram usadas para variação de pH, onde o meio foi tamponado e o Na_2SO_4 mantido a 14 g/L.

Os resultados foram convertidos em grau de intumescimento (G_i) através da relação:

$$G_i = \frac{X_2 - X_1}{X_1} \quad (\text{equação 7})$$

onde X_1 representa o peso do material seco e X_2 o peso do material intumescido a cada ponto de pH ou meio salino.

3.7 - SORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELAS MICROESFERAS

Uma solução estoque do corante azul de metileno (100 mg/L) foi preparada em água destilada, de onde todas as demais amostras deste CPA foram preparadas. Por espectroscopia do visível determinou-se o valor do seu $\lambda_{\text{máx}}$ em 665 nm.

Todos os estudos envolvendo sorção do azul de metileno foram quantificados via método colorimétrico com curvas de calibração elaboradas nas condições pertinentes para cada caso nas quais foi possível acompanhar as variações de concentração do corante e obter através da equação 8 os dados de interesse.

$$Q = \frac{V \cdot (M_i - M_f)}{m} \quad (\text{equação 8})$$

Na equação 8 Q representa a massa de corante sorvida por grama de microesferas, V é o volume de solução usada na sorção, M_i e M_f são as concentrações em mol/L de corante no início e no final da sorção e m a massa de sorvente usada.

3.7.1 - Influência do pH sobre o $\lambda_{\text{máx}}$ do azul de metileno

A absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$ do corante (665 nm) foi monitorada variando-se o pH do meio onde a concentração de sulfato de sódio foi de 14 g/L. O ajuste de pH foi feito adicionando-se HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol /L.

3.7.2 - Cinéticas com microesferas coaguladas em diferentes condições

O volume de 1 mL da blenda B1 e material de controle foram coaguladas nas condições a, b, c e d gerando as microesferas M1a, M1b, M1c e M1d (notação para o material de controle Ca, Cb, Cc e Cd). O material foi exposto à solução de azul e metileno (50 mL) na concentração inicial de 7 mg/L e pH 5,5. A sorção foi acompanhada pelo decréscimo da absorvância em 665 nm em relação ao tempo nos intervalos entre 15 minutos a 14 horas. O meio aquoso continha sulfato de sódio 20%, temperatura de 27 °C ($\pm 0,1$) e agitação constante. Microesferas coaguladas em meio não alcalino (condição a) coalescem quando expostas a solução salina diluída ou a água destilada. Para que esta condição pudesse ser comparada as demais, esta cinética foi feita em meio salino concentrado.

3.7.3 - Influência da concentração de sulfato de sódio sobre a sorção

Soluções com sulfato de sódio (0, 10, 50, 100 e 200 g/L) e azul de metileno (9 mg/L) foram usadas para determinar a influência da concentração deste eletrólito sobre a sorção do corante pelas microesferas M1c e pelo controle Cc. A temperatura foi controlada em 26 °C ($\pm 0,1$) com agitação de 200 rpm e tempo de contato de 15 horas. Demais condições como citado anteriormente.

3.7.4 - Dependência da sorção com o pH

Para estudar a variação da sorção do azul de metileno pelas microesferas Mc e controle com o pH a solução do sorvato foi tamponada usando os tampões ácido acético/ acetato de sódio, fosfato de potássio monobásico/ hidróxido de sódio e ácido bórico/ cloreto de potássio conforme descritos na literatura ⁷⁶, com exceção do pH 2,5 ajustado com a ajuda de HCl 0,1 mol/L.

As concentrações dos sais dos tampões foram mantidas em torno de 0,01 mol/L na presença de sulfato de sódio 14 g/L. Demais proporções e condições como já citado anteriormente.

3.7.5 - Tempo de contato

O volume de 1 mL das blendas B1, B2, B3 e material de controle foram preparadas na condição de coagulação c. As microesferas formadas (M1c, M2c M3c e Cc) foram expostas a 50 mL (10 mg/L) de solução de azul de metileno.

O tempo de contato foi obtido em solução salina de sulfato de sódio 14 g/L. O meio foi tamponado com fosfato de potássio e hidróxido de sódio no pH 5,80. Aliquotas foram colhidas em intervalos entre 10 minutos e 14 horas. Demais parâmetros como já citado anteriormente.

3.7.6 - Isotermas de sorção

As isotermas foram construídas para as microesferas M1c, M3c e Cc (volume de 1 mL de blenda coagulada) em 25 mL de solução de azul de metileno em diversas concentrações feitas a partir de aliquotas do estoque (100 mg/L). O tempo ótimo para o contato encontrado foi de 15 horas a 26 °C ($\pm 0,1$). O meio foi tamponado em pH 5,80 e agitação foi de 200 rpm.

3.8 - SORÇÃO DA 9-AMINOACRIDINA PELAS MICROESFERAS

Foram preparadas inicialmente duas soluções estoque do composto 9-aminoacridina. Na primeira delas o composto foi dissolvido diretamente em solução tampão fosfato de potássio/ hidróxido de sódio de pH 6,5 e meio salino Na_2SO_4 14 g/L, obtendo-se um estoque de 48 mg/L. Uma segunda solução estoque foi preparada em água destilada onde a solubilidade do composto só possibilitou obter uma concentração de 26 mg/L.

Através da análise destas soluções por espectrofotometria determinamos o comprimento de onda máximo para a 9-aminoacridina em 259 nm. As quantidades do CPA sorvidas pelas microesferas foram calculadas por medidas da absorvância em 259

nm e comparadas a uma curva de calibração construída em meio tamponado de pH 6,5 ou em água destilada.

3.8.1 - Influência do pH sobre o $\lambda_{\text{máx}}$ da 9-Aminoacridina

Uma solução do composto foi preparada (0,3 mg/L) na qual 1,4 g/L Na_2SO_4 foi dissolvido e o meio tamponada na faixa de pH entre 3,5 e 10,0. Leituras diretas da absorvância foram feitas em 259 nm com o objetivo de verificar se o pH alterava de algum modo o $\lambda_{\text{máx}}$ da 9-aminoacridina.

3.8.2 - Tempo de contato

As cinéticas foram acompanhadas usando 1 mL de blenda B1 coagulada como microesferas M1c e material de controle com 30 mL de solução do composto na concentração inicial de 48 mg/L em meio salino de Na_2SO_4 1,4 g/L e tamponado com fosfato de potássio/ hidróxido de sódio em pH 6,5. A temperatura foi controlada em 26 °C ($\pm 0,1$) e agitação de 200 rpm. Aliquotas foram retiradas para leituras de absorvância realizadas em 259 nm em intervalos de tempo entre 10 minutos e 8 horas.

3.8.3 - Dependência da sorção com o pH

Microesferas M1c e Cc foram expostas a 25 mL de soluções do CPA (15 mg/L) a diferentes pH fixados por tamponamento. Demais proporções e condições como já citado anteriormente.

3.8.4 - Isotermas de sorção para a 9-AAC

As isotermas para a sorção de 9-aminoacridina foram realizadas para os sorventes M1c e Cc na presença de Na_2SO_4 14 g/L, com o meio tamponado a pH 5,80 e na temperatura de $26\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1$). O tempo de contato foi 7 horas, período mínimo necessário para que se atinja o equilíbrio químico. A quantidade de material usada foi de 1 mL em volume da respectiva blenda coagulada para 25 mL de solução do sorvato. Após o término do tempo estabelecido uma alíquota foi tomada de cada solução e feita, se necessário, uma diluição para as leituras espectrofotométricas.

3.9 - REUSO

A utilização de um material no sistema de tratamento de efluentes que possa ser reusado por diversas vezes é algo desejável uma vez que pode reduzir os custos econômicos do processo.

Para avaliar a reutilização das microesferas de QTS/PVA/FCuT em mais de um ciclo com o azul de metileno, 1 mL de microesferas coaguladas M3c e Cc e 25 mL de solução na concentração inicial de 20 mg/L do corante foram tomadas. Os demais parâmetros para o estudo do reuso imitaram aqueles usados na construção das isotermas.

Para o estudo de reuso com o CPA 9-aminoacridina foram usadas microesferas M1c e Cc. A solução inicial de sorvato possuía 15 mg/L e a sorção ocorreu por 7 horas para cada ciclo. As demais condições foram idênticas às usadas para o corante azul de metileno.

Após o tempo determinado para cada caso, as microesferas foram separadas mecanicamente da solução do sorvato e lavadas com uma quantidade mínima de água destilada com objetivo de retirar o material em excesso. A seguir houve uma secagem rápida sobre papel toalha e então eluímos os compostos sorvidos com a partição de solventes metanol- amônia (50:1). O processo de eluição contou com 12 etapas onde as microesferas foram colocadas em contato com frações do eluente (1 ou 2 mL) por um tempo que variou entre 15 e 60 minutos. Uma destas doze frações foi deixada em contato com o sorvente por uma noite. As desorções ocorreram sem agitação e a temperatura ambiente em um recipiente fechado.

Ao final as frações do eluente foram reunidas e evaporadas em banho de areia em temperatura moderada para evitar a decomposição dos CPAs.

O resíduo obtido foi melhor redissolvido em uma solução água- etanol (1:1) e diluído para um volume de 10 ou 25 mL. A quantidade de material recuperado foi obtida através de leitura da absorvância da solução do resíduo ($\lambda_{\text{máx}}$ 662 nm para o azul de metileno e 261 nm para a 9-aminoacridina) e da comparação com uma curva de calibração construída para o respectivo CPA no solvente água- etanol.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Filmes feitos com a blenda contendo o complexo de cobre (B1) e também a blenda pura foram analisados através da espectroscopia no visível e não foram observadas diferenças entre o espectro da FCuT em solução e aquele obtido com o filme (figura 10). A ausência de qualquer deslocamento nas bandas espectrais da FCuT sugere que não há interações planares entre o complexo e os polímeros que compõem a blenda. As interações planares hidrofóbicas são apontadas como as responsáveis pela formação do complexo face-a-face entre a FCuT e os policíclicos aromáticos^{9,25}.

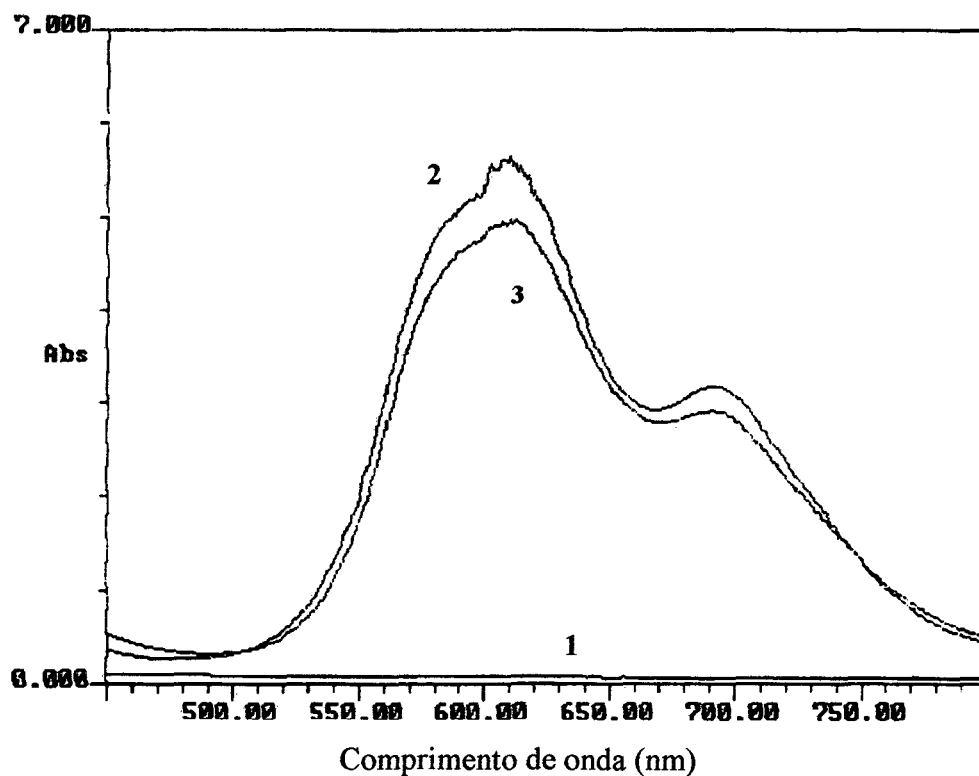


Figura 10 - Espectros para os filmes de QTS/ PVA (1) e QTS/ PVA/ FCuT (2).

A curva (3) corresponde ao espectro da FCuT em solução aquosa.

O espectro da FCuT em solução bem como do filme da blenda que contém o macrocomplexo revela a presença não apenas do monômero (690 nm) mas também espécies dimerizadas (610 nm). A posição e a intensidade das bandas indicam ainda a formação de agregados, como demonstrado por BLAGROVE e GRUEN⁵⁸. A análise por espectroscopia do visível (610 nm) das soluções que coagularam as blendas B1, B2 e B3 não revelaram a presença de FCuT, o que indica que não houve liberação do corante azul durante a produção das microesferas.

A quantidade de FCuT existente nas microesferas foi determinada pela análise de cobre por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos em número de mols de átomos de cobre (tabela 4) pode ser convertido diretamente em números de mols de ftalocianina uma vez que cada anel do macrocíclico possui um átomo de cobre em seu centro de simetria.

Tabela 4 – Quantidade de cobre determinada por absorção atômica para as microesferas.

Os valores são médias de seis determinações.

Blenda	Microesfera formada	Cu ($\mu\text{mol/ g}$)	FCuT teórica ($\mu\text{mol/ g}$)
B1	M1c	24,7 ($\pm 0,4$)	22,3
B2	M2c	12,7 ($\pm 0,2$)	12,8
B3	M3c	6,0 ($\pm 0,3$)	5,7

Os valores calculados para a FCuT concordam satisfatoriamente com os dados obtidos por absorção atômica e demonstram que não houve liberação do macrocomplexo da blenda quando coagulada.

Análises por calorimetria de varredura diferencial de amostras contendo e não contendo FCuT apresentam termogramas similares. No entanto, ao compararmos as figuras 11A e 11B observamos um deslocamento do pico endotérmico atribuído a temperatura de fusão do álcool polivinílico: 180 °C para as espécies coaguladas na condição **a** e 225 °C para o material resultante da condição **b**. Análises termogravimétricas para as amostras **M1a** e **M1b** confirmam esta observação pois mostram um deslocamento em **Cb** na temperatura na qual tem início a degradação térmica da blenda (figura 12). Estes resultados apontam para a existência de dois tipos de PVA com diferentes graus de hidrólise³⁸.

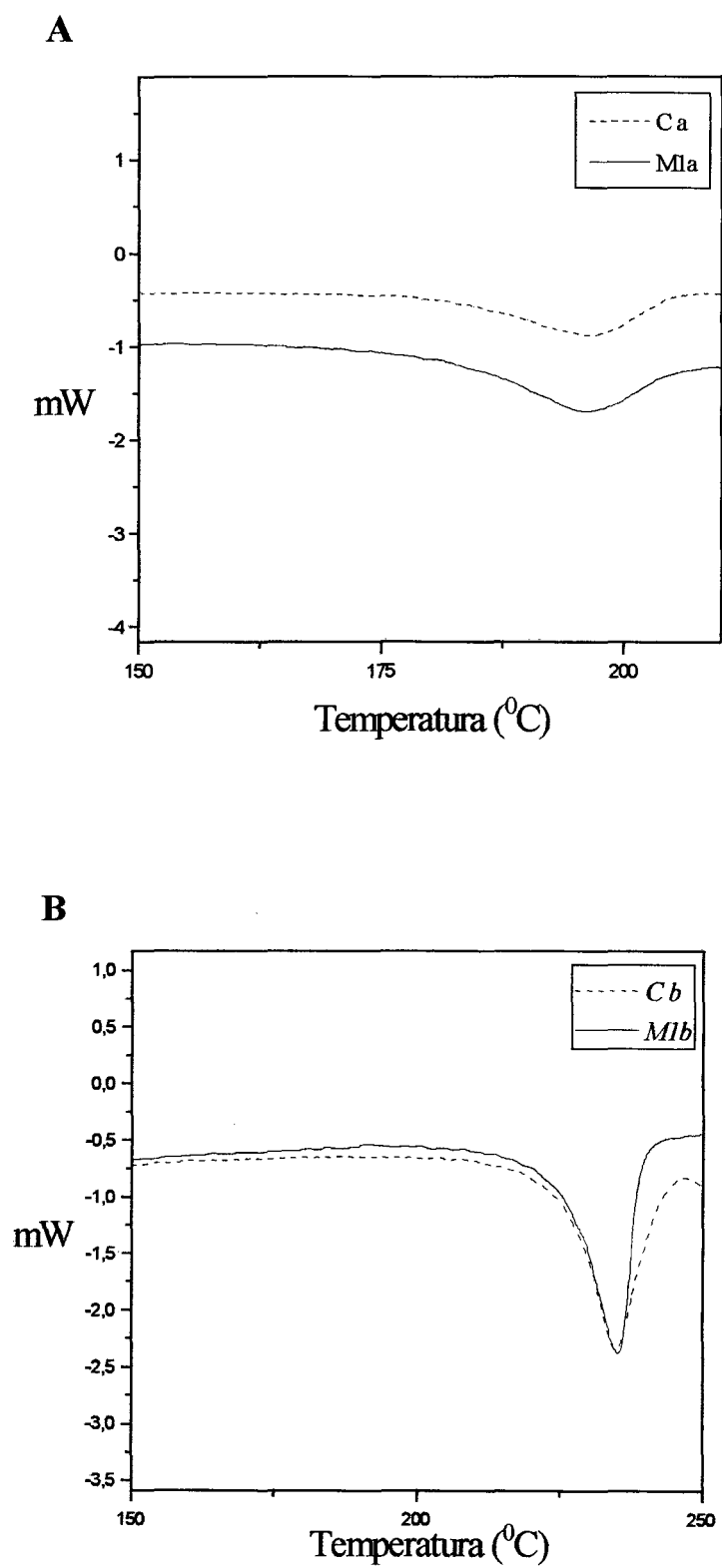


Figura 11 - Termogramas de DSC para a blenda QTS/PVA e QTS/PVA/FCuT coagulada: A) condição a e B) condição b.

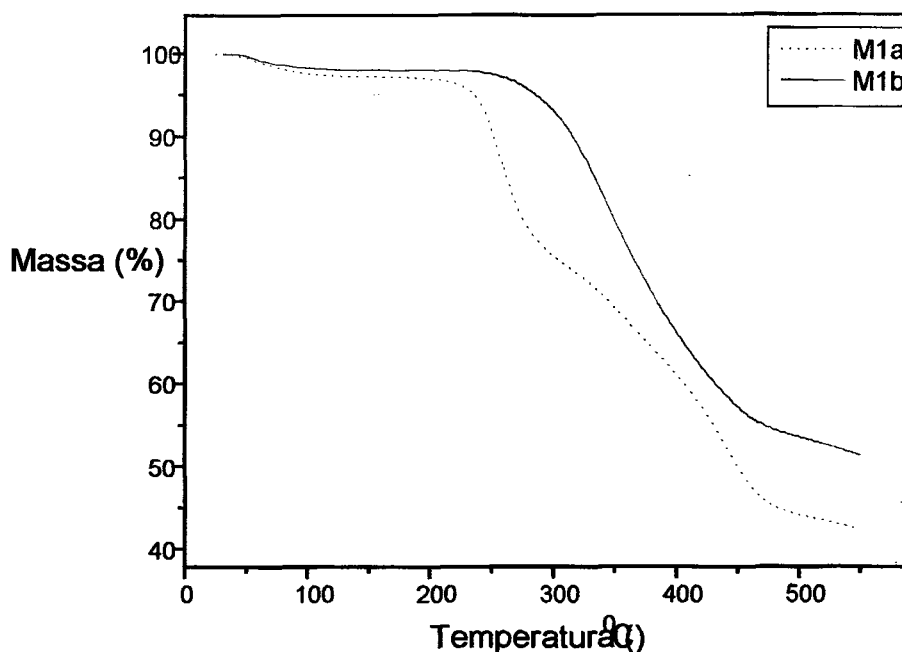


Figura 12 - Termogramas de TGA para amostras de blenda QTS/ PVA/FCuT coaguladas nas condições a e b.

As análises de filmes da blenda QTS/ PVA no infravermelho mostram o desaparecimento de duas bandas, a primeira e mais intensa em torno de 1700 e a segunda próxima a 1250 cm^{-1} , após o tratamento com NaOH (figura 13). Estas bandas são atribuídas a vibrações de grupamentos acetato.

Experimentalmente, as microesferas coaguladas na condição a coalescem quando expostas a soluções salinas diluídas ou à água destilada devido a grande hidrofobicidade do álcool polivinílico. Já a coagulação da blenda em solução salina básica (condição b, c e d) confere ao material resultante uma melhor estabilidade diante de soluções salinas e ácidas diluídas a temperatura ambiente, características estas sempre desejáveis a um material com finalidades de reuso. Através dos resultados encontrados podemos propor que o tratamento alcalino hidroliza os grupos acetato

remanescentes do PVA, aumentando sua hidrofobicidade e determina portanto o diferencial de comportamento em relação ao polímero semi-hidrolizado.

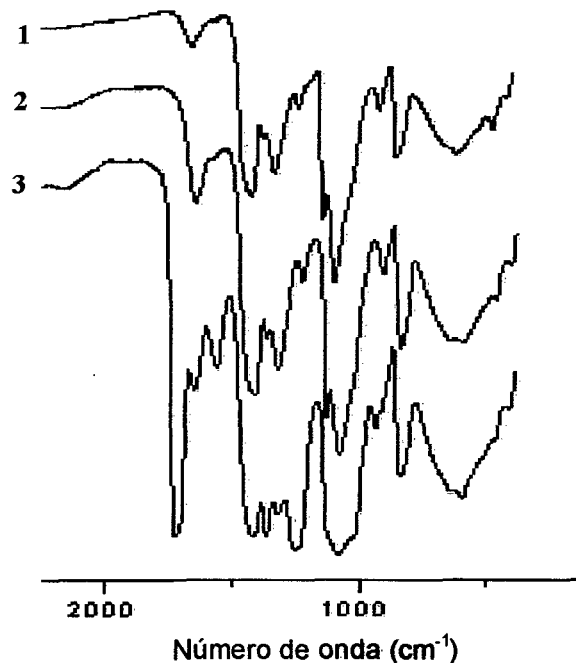


Figura 13 - Espectros de infravermelho dos filmes de PVA (1) e QTS/ PVA (2) que foram submetidos a coagulação na condição **b**. O espectro (3) corresponde a um filme da blenda QTS/ PVA que não sofreu coagulação .

Nas figuras 14 e 15 são apresentados os resultados para o grau de intumescimento das microesferas diante das variações de pH e da concentração salina, respectivamente. As amostras de controle diminuem seu intumescimento suavemente na faixa de pH estudada (figura 14) enquanto as microesferas M1c não mostram alterações. O intumescimento de um polímero ou blenda diante da maior ou menor presença dos íons H^+ ou OH^- deve ocorrer quando grupos sensíveis nestas macromoléculas interagem com estes íons e alteram a hidratação da cadeia através da geração ou eliminação de cargas⁷⁷. Na blenda QTS/ PVA os grupos mais importantes a contribuir com estes

fenômenos são os grupamentos amino da quitosana. Em meio ácido estes grupos estão protonados e a repulsão entre as cargas positivas favorece a permeação das espécies pelas moléculas de água. Em meio alcalino os grupos amino perdem o próton responsável pela carga e o intumescimento diminui. Esta proposta se enquadra no comportamento exibido pelas amostras de controle, sendo que o efeito não é muito pronunciado devido a pequena quantidade de quitosana presente na blenda.

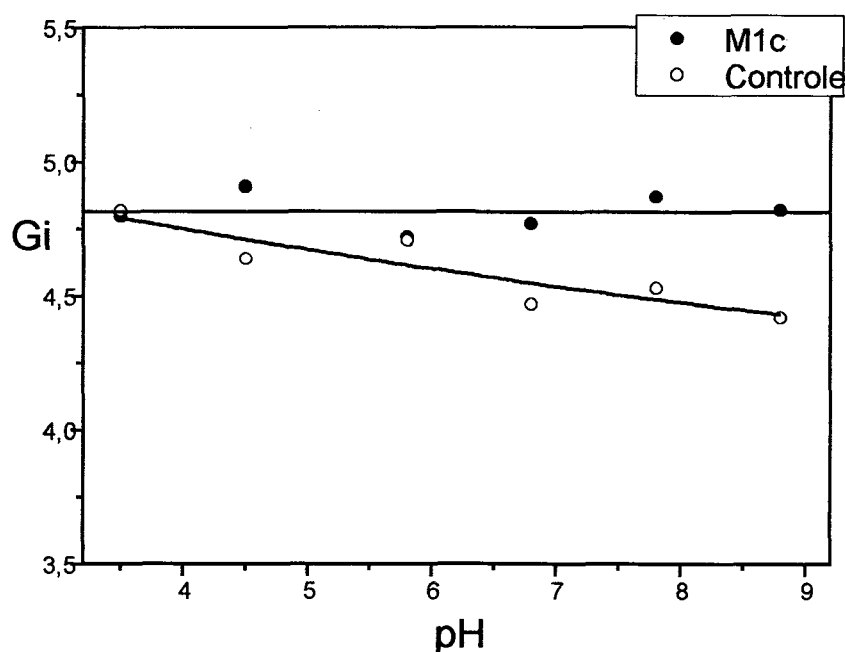


Figura 14 – Grau de intumescimento através do efeito do pH.

Para as microesferas M1c o fenômeno esperado não é observado, o que indica que a presença da FCuT afeta de alguma maneira o mecanismo enunciado. Os grupos sulfonatos presentes no anel da ftalocianina podem estar interagindo eletrostaticamente com os grupos amino protonados da quitosana. A neutralização de cargas impediria o efeito do intumescimento pelo pH sobre as microesferas M1c.

Ao observarmos o intumescimento através da variação da concentração do eletrólito sulfato de sódio, percebemos que as microesferas são muito mais sensíveis a este fator do que ao pH. O sulfato de sódio exerce o efeito “salting out” sobre a blenda QTS/ PVA e a diminuição no seu inchamento ocorre com o aumento da concentração do sal uma vez que as cargas positivas sobre os grupos amino protonados são parcialmente neutralizadas e as cadeias poliméricas podem se aproximar. O fenômeno ocorre de forma mais gradual quando a espécie possui a ftalocianina tetrasulfonada incorporada (M1c e M3c) pois os grupos sulfonatos do anel, carregados negativamente, são parcialmente neutralizados com maior dificuldade.

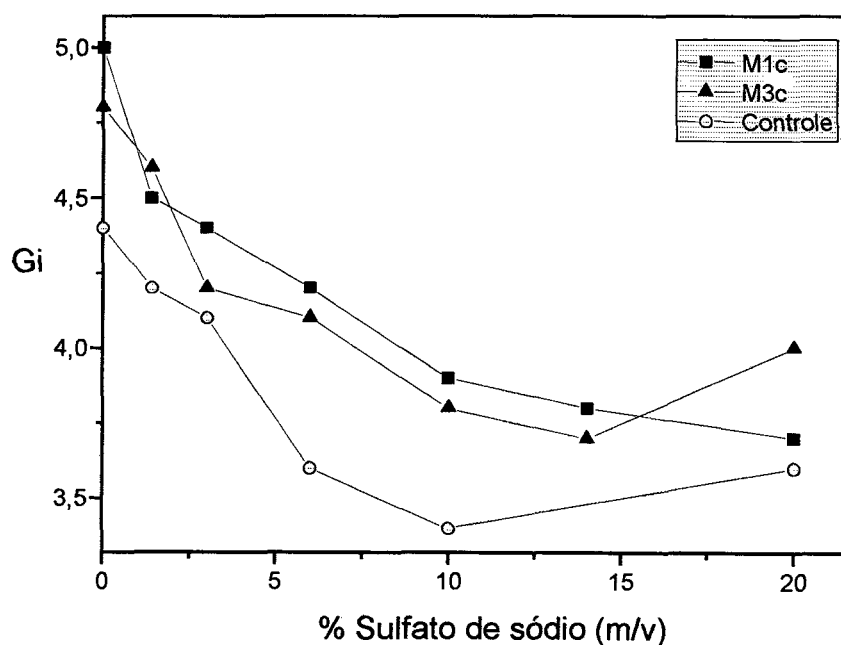


Figura 15 – Grau de intumescimento para as microesferas com o aumento da concentração do eletrólito.

As figuras 16 e 17 mostram micrografias feitas em MEV da seção transversal de amostras coaguladas na condição c do controle e M3c, respectivamente. O diâmetro das amostras sempre esteve em torno de 1 mm. Para que a morfologia das amostras pudesse ser observada a técnica de secagem que melhores resultados ofereceu foi a liofilização. O congelamento seguido da sublimação das moléculas de água a pressão reduzida manteve a porosidade. Outros métodos como a secagem ao ar, em estufa ou sob pressão reduzida ocasionaram o colapso dos poros do material. A liofilização também é registrada na literatura como sendo a melhor técnica para a conservação da morfologia de microesferas de quitosana ³⁴.

Observamos que quando a blenda QTS/ PVA é coagulada em meio salino de sulfato de sódio, alcalino ou não, temos a formação de uma microcápsula, onde defini-se um núcleo ^{21,40}. A morfologia interna é fibrosa (figura 16), como uma malha entrelaçada que aumenta sua densidade do núcleo até o limite da parede da microcápsula. A partir do momento que adicionamos o macrocomplexo FCuT obtemos uma microesfera (figura 17), na qual não definimos mais um núcleo, mas que conserva uma porosidade na forma de malha com poros que se intercomunicam através de canais.

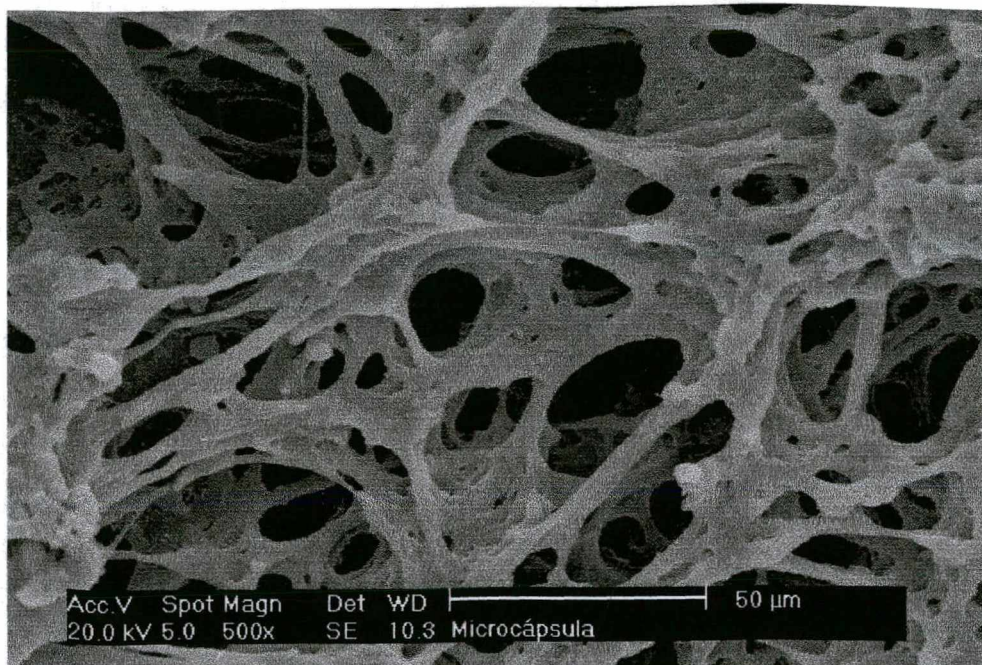
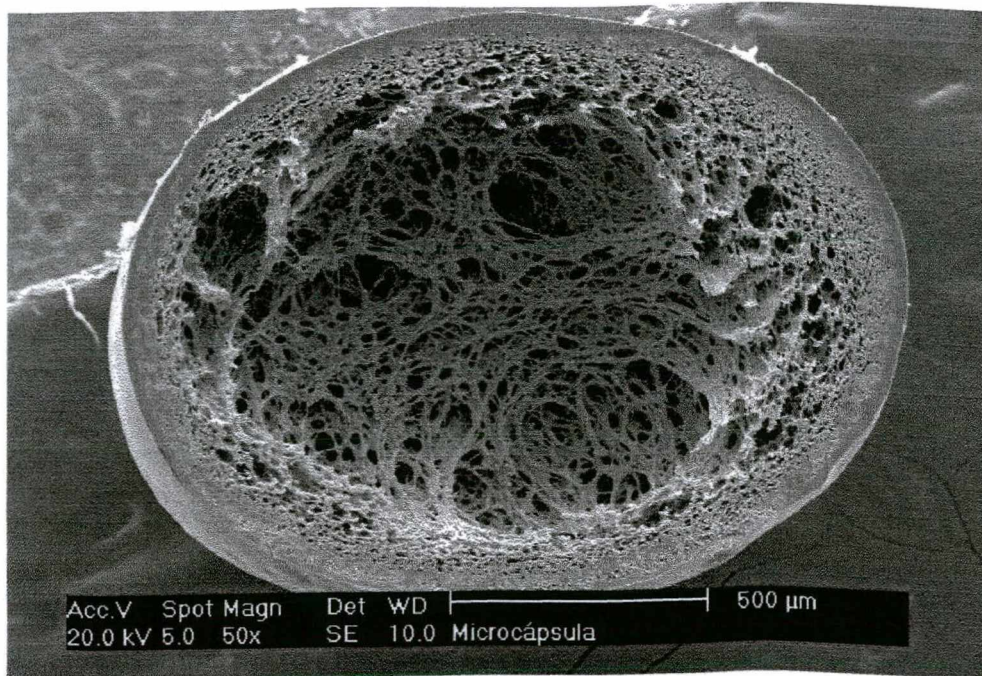


Figura 16 - Microcápsula de QTS/ PVA coagulada
na condição c e detalhe da morfologia interna.

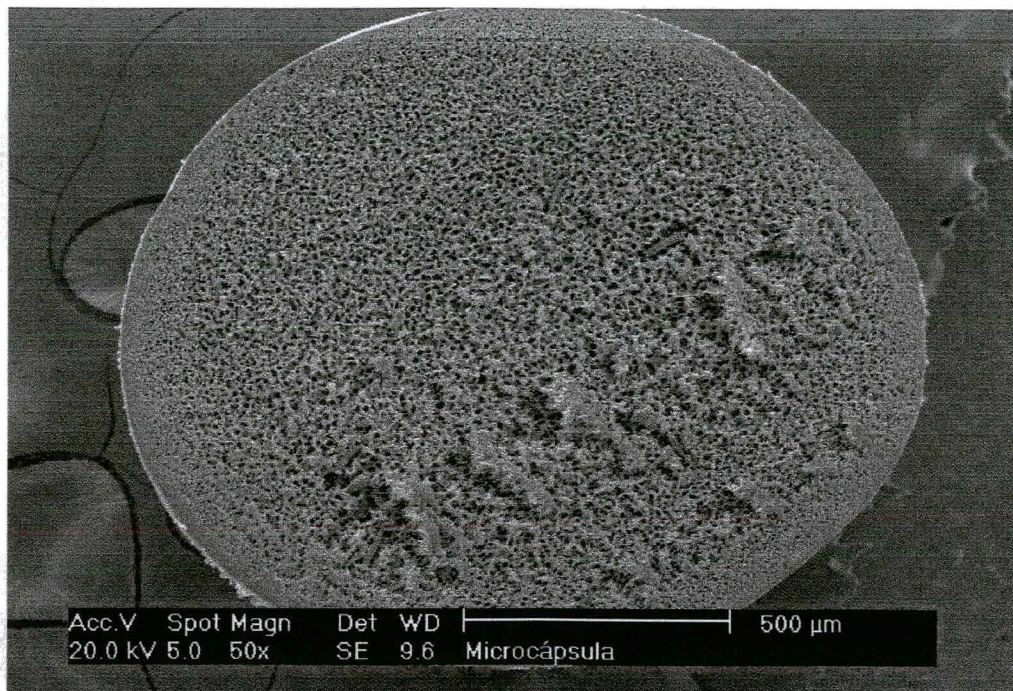


Figura 17 – Micrografia do interior da microesfera **M3c**.

Nas figuras 18, 19 e 20 mostramos no detalhe microesferas **M1a**, **M1b** e **M1d**, respectivamente.

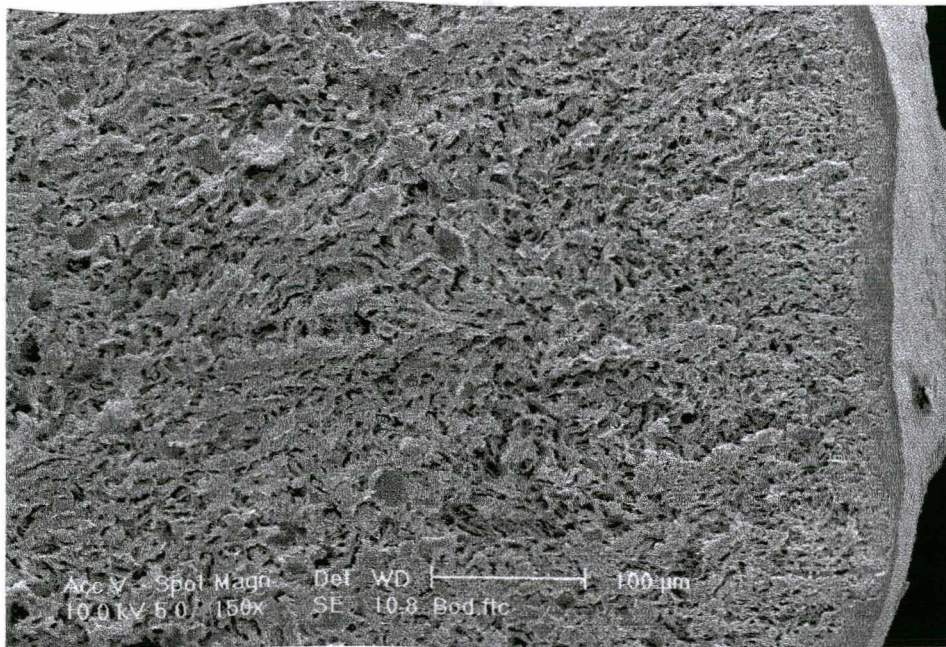


Figura 18 – Seção transversal da microesfera **M1a**.

É possível distinguir dois tipos de morfologia interna nas amostras: uma para a microesfera **M1a** (figura 18) na qual predomina uma massa porosa com uma distribuição de tamanho de poros extremamente difusa.

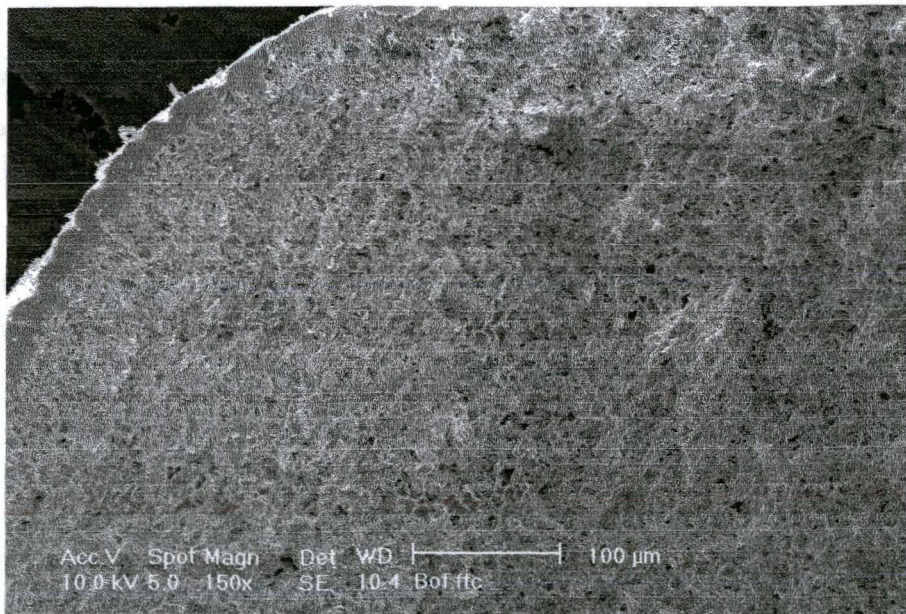


Figura 19 – Seção transversal da microesfera **M1b**.

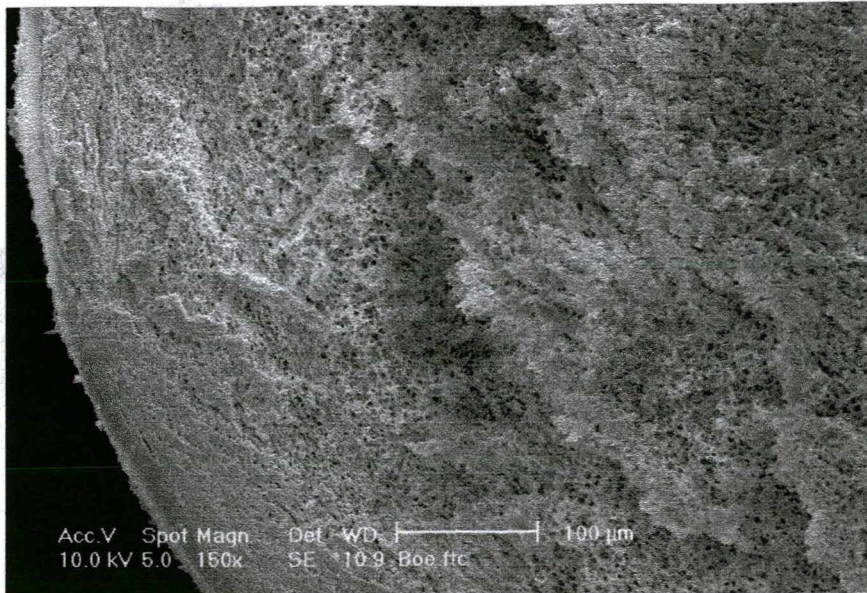


Figura 20 – Seção transversal da microesfera **M1d**.

O segundo tipo de morfologia aparece nas microesferas coaguladas nas condições alcalinas **b** e **d** (figuras 19 e 20). Há uma regularidade maior na forma dos poros, bem como no seu tamanho e distribuição interna nas amostras.

Uma comparação entre as figuras 19 e 20 mostra uma diminuição na porosidade do material para a condição onde a concentração de base durante a coagulação foi mais elevada (condição **d**). Na coagulação da microesfera, a medida que aumentamos a quantidade de base estamos deprotonando mais rapidamente os grupos -NH_3^+ da quitosana e hidrolizando de forma mais enérgica os grupamentos acetato remanescentes no PVA, e estes fenômenos afetam o crescimento dos poros do material em formação.

Foram também analisadas por MEV microesferas produzidas na condição **c** com as blendas B1, B2 e B3 (figuras 21, 22, 23 e 24).

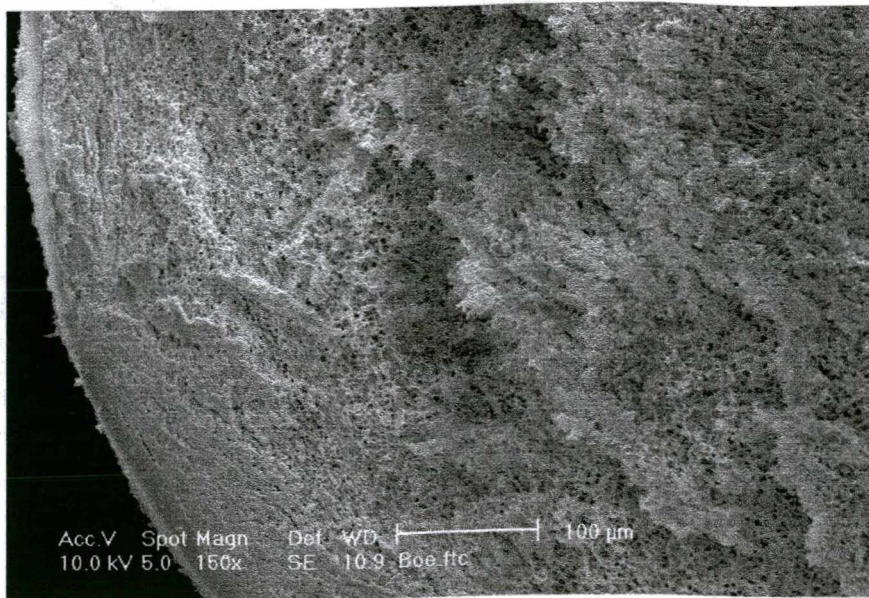


Figura 20 – Seção transversal da microesfera **M1d**.

O segundo tipo de morfologia aparece nas microesferas coaguladas nas condições alcalinas **b** e **d** (figuras 19 e 20). Há uma regularidade maior na forma dos poros, bem como no seu tamanho e distribuição interna nas amostras.

Uma comparação entre as figuras 19 e 20 mostra uma diminuição na porosidade do material para a condição onde a concentração de base durante a coagulação foi mais elevada (condição **d**). Na coagulação da microesfera, a medida que aumentamos a quantidade de base estamos deprotonando mais rapidamente os grupos -NH_3^+ da quitosana e hidrolizando de forma mais enérgica os grupamentos acetato remanescentes no PVA, e estes fenômenos afetam o crescimento dos poros do material em formação.

Foram também analisadas por MEV microesferas produzidas na condição **c** com as blendas B1, B2 e B3 (figuras 21, 22, 23 e 24).

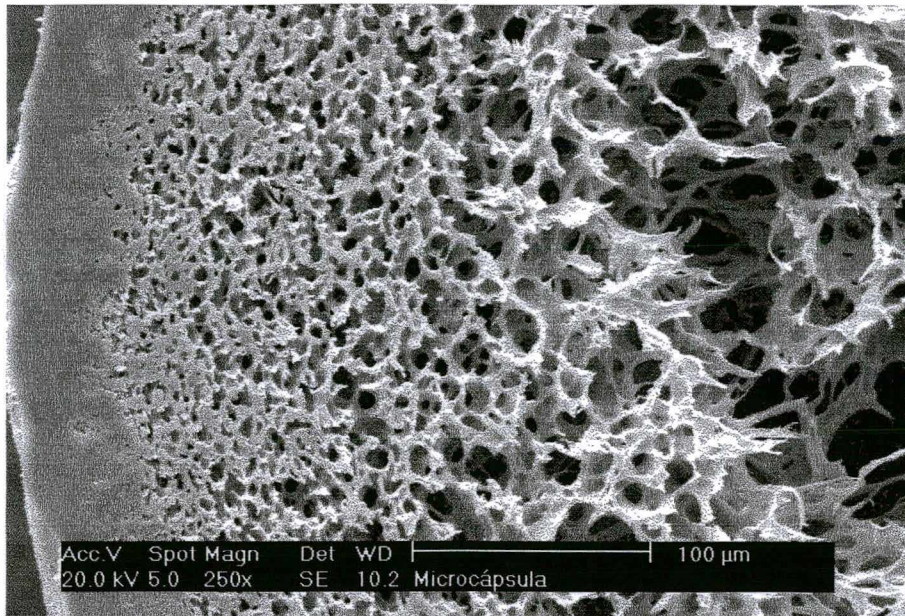


Figura 21 – Micrografia de uma microcápsula de controle coagulada na condição c.

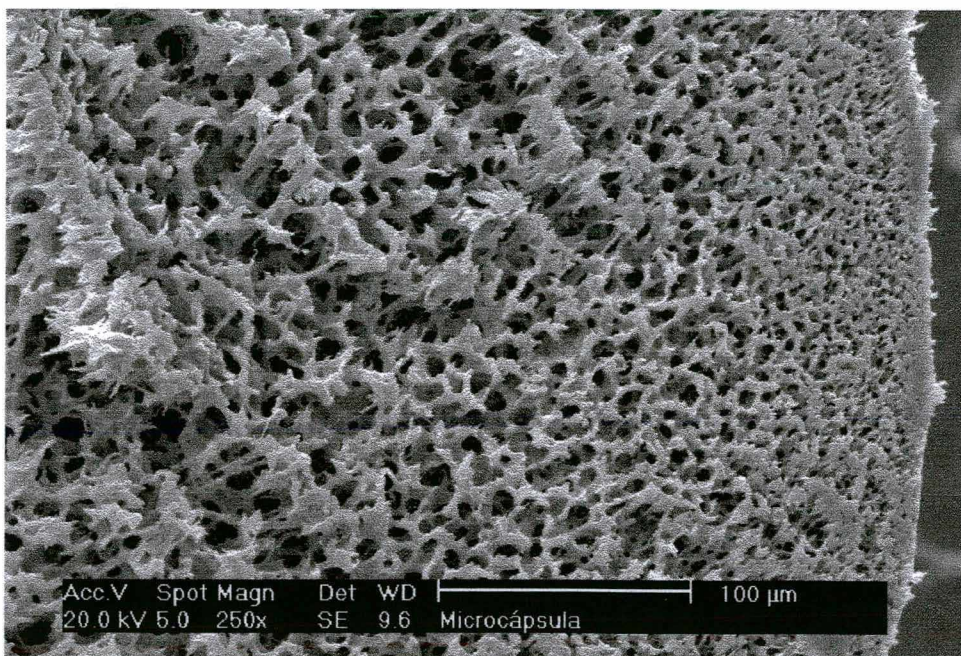


Figura 22 – Seção transversal da microesfera M3c.

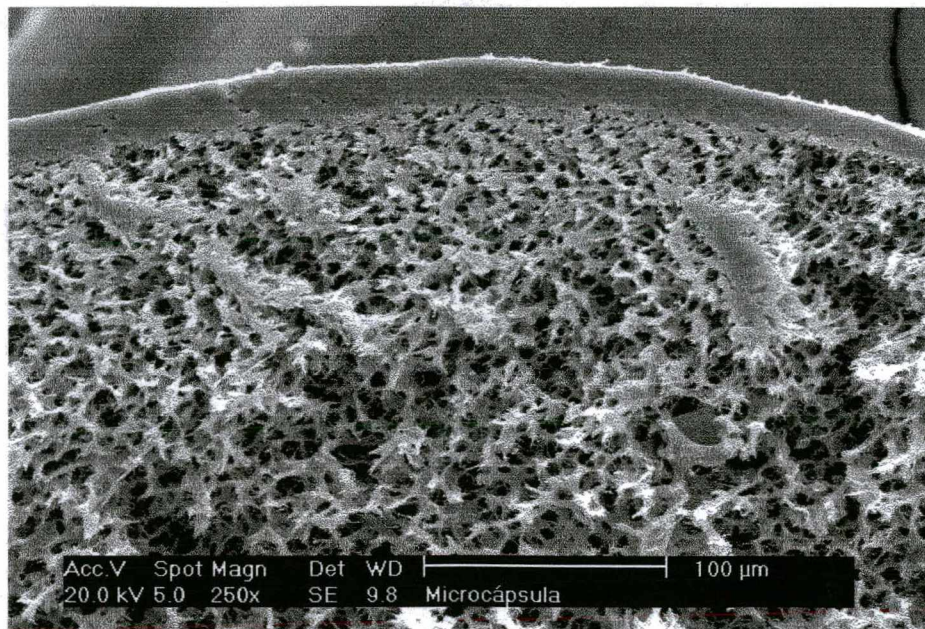


Figura 23 – Seção transversal da microesfera M2c

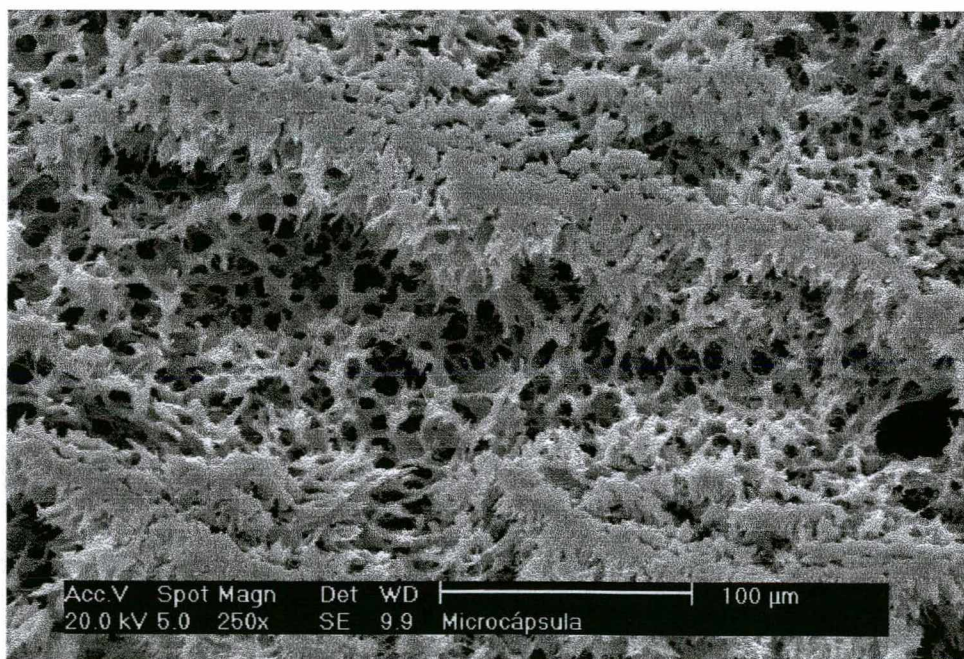


Figura 24 – Seção transversal da microesfera M1c

A quantidade de FCuT adicionada a blenda influencia a espessura da parede das microesferas.

Nas micrografias que aparecem na figura 25 comparamos a região de maior compactação entre a microcápsula usada como controle e para duas microesferas produzidas a partir das blendas B1 e B2.

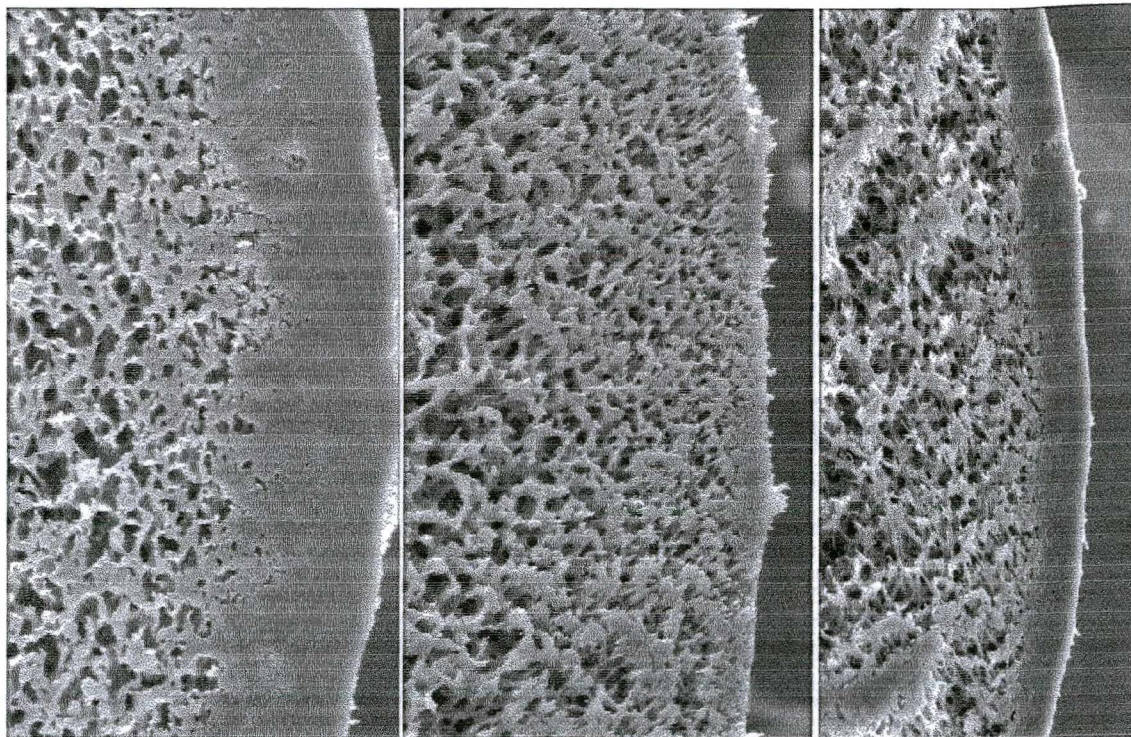


Figura 25 – Detalhe da região da parede de maior compactação para as amostras do Cc, M3c e M2c respectivamente. A ampliação é de 250 vezes.

Para a microcápsula há uma grande região de alta compactação do material da parede (aproximadamente 40 μm) que rapidamente se transforma em poros e a seguir no núcleo da microcápsula. Um acréscimo de FCuT (blenda B3) causa uma diminuição significativa da região mais densa da parede (espessura em torno de 8 μm) que de forma mais gradativa vai sendo transformada na porosidade que irá permear toda a massa

interna da microesfera. Para uma maior adição do macrocomplexo de cobre (blenda B2) a região densa volta a aumentar (aproximadamente 16 μm). Esta tendência de crescimento também é observada nas microesferas formadas pela blenda B1 (em torno de 20 μm).

Alterações na espessura da parede de microcápsulas de blenda QTS/ PVA foram descritas após o tratamento com ácido sulfúrico e formaldeído. O tratamento dá origem a uma reticulação do PVA transformando-o em um polienol, sendo que a porosidade da parede diminui conforme o tempo de exposição aos reagentes^{40,44}.

A porosidade da superfície da microesfera é observada na micrografia apresentada na figura 26. Para uma reação que envolva processos difusionais na microesfera a diminuição da porosidade da superfície pode influenciar na velocidade de reação uma vez que limita ou mesmo impede a penetração do reagente de interesse para o interior do material.



Figura 26 – Detalhe da superfície da microesfera **M1c**.

4.2 - ESTUDO DA SORÇÃO DO AZUL DE METILENO

O corante azul de metileno possui em meio aquoso um $\lambda_{\text{máx}}$ em 665 nm. A absorvância não é afetada pela variação de pH na faixa de 3 a 10 (figura 27). Em meio fortemente alcalino a banda espectral sofre uma dramática queda, possivelmente devido a um comprometimento na conjugação aromática do corante (figura 28).

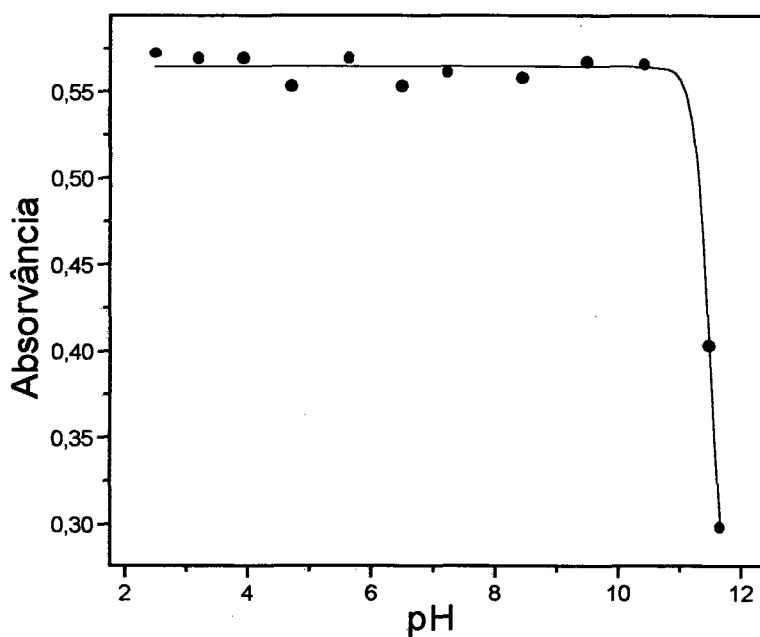


Figura 27 – Dependência da absorvância com o pH para o azul de metileno a 665 nm. Meio salino de Na_2SO_4 14 g/L.

A intensidade da banda a 665 nm para o azul de metileno, no entanto, é afetada pela concentração do eletrólito Na_2SO_4 , diminuindo a absorvância com o aumento da concentração de sal no meio (figura 29).

A adição dos íons bivalentes sulfato na solução faz com que as cargas positivas do corante sejam parcialmente neutralizadas o que conduz a dimerização e a agregação. A planaridade dos anéis aromáticos do corante favorece a atração por forças de van der Waals⁴³.

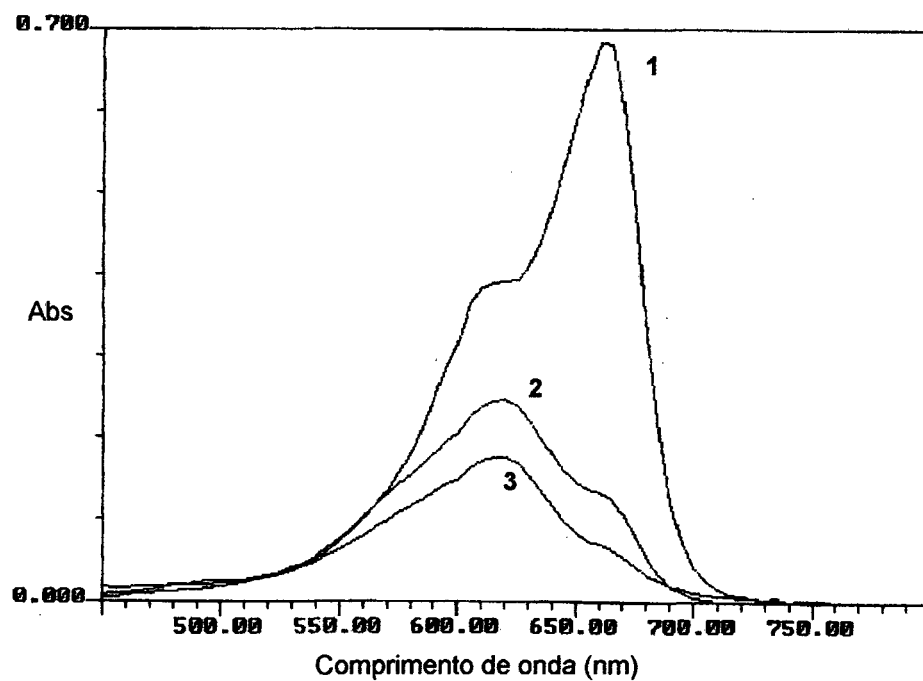


Figura 28 – Diminuição da intensidade da absorção no comprimento de onda máximo do AM: (1) pH 10,4; (2) pH 11,5; (3) pH 11,7.

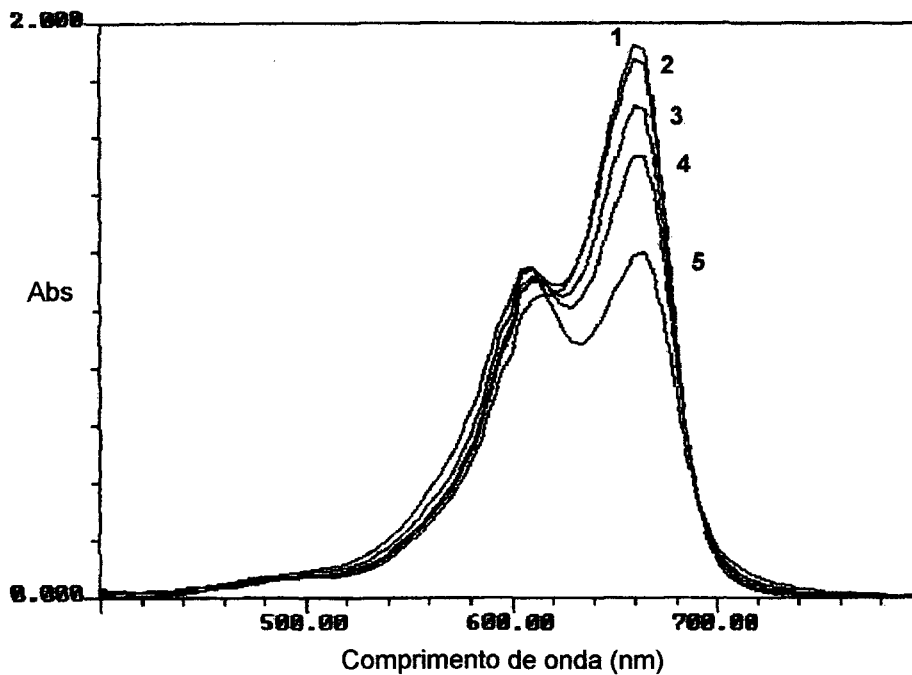


Figura 29 – Perfil para o espectro do corante azul de metileno com um aumento na concentração do eletrólito Na_2SO_4 : (1) em água destilada; (2) 1 % Na_2SO_4 ; (3) 5 % Na_2SO_4 ; (4) 10 % Na_2SO_4 ; (5) 20 % Na_2SO_4 .

4.2.1 - Sorção e variação do coagulante

Para que todas as condições de coagulação pudessem ser avaliadas, uma cinética de sorção foi feita reunindo as microesferas produzidas com a blenda B1 nos coagulantes a, b, c e d.

A figura 30 apresenta os resultados obtidos para as cinéticas. A sorção é maior para as microesferas que contém FCuT (M1a, M1b, M1c e M1d) em todos os casos, do que para o material de controle (Ca, Cb, Cc e Cd), que também é capaz de sorver o corante.

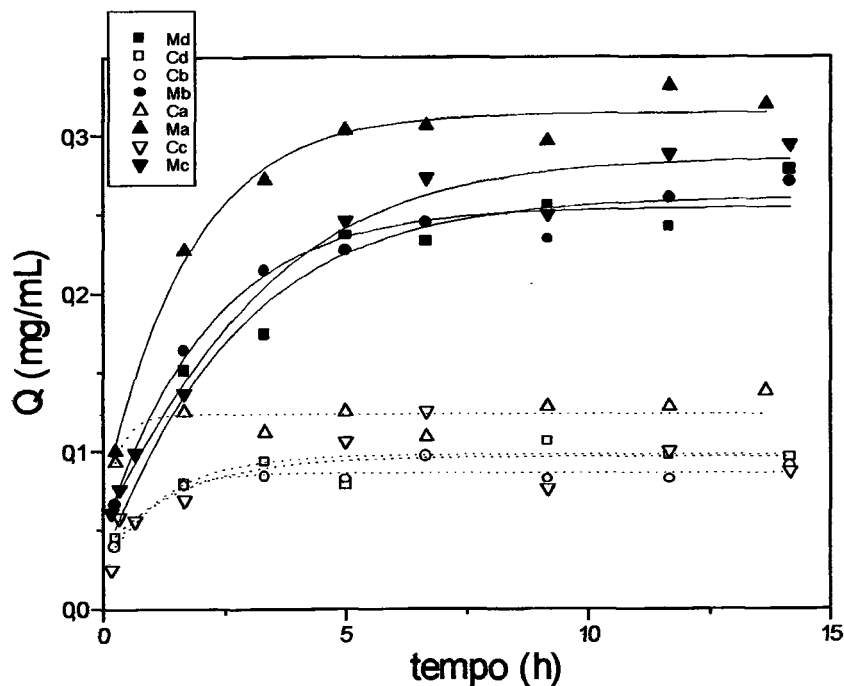


Figura 30 – Cinéticas de sorção para o azul de metileno e microesferas coaguladas em diferentes condições. Temperatura de $27^{\circ}\text{C} (\pm 0,1)$, pH de 5,50 e Na_2SO_4 20 % (m/v).

As amostras preparadas nos diversos coagulantes alcalinos apresentaram uma pequena diminuição na sorção do corante azul de metileno em relação a M1a e Ca. A diminuição na capacidade de sorção aparentemente ocorreu no suporte devido ao tratamento alcalino, uma vez que a capacidade de complexação da FCuT não foi afetada.

A afinidade do corante catiônico azul de metileno pelo suporte era esperada devido a presença dos grupos amino deprotonados da quitosana⁷⁸. A redução na capacidade do suporte pode ser atribuída ao aumento no número de grupos hidroxila na cadeia do PVA, competindo pelos grupos amino deprotonados da quitosana com quem interagem através de ligações por pontes de hidrogênio.

Outro possível fator seriam as alterações morfológicas induzidas ao suporte pela coagulação alcalina, com alterações na porosidade do material conforme visto nas micrografias de MEV. No entanto, o longo tempo encontrado para o equilíbrio químico da sorção nas espécies com FCuT (aproximadamente 14 h) sugere a percolação difusional do corante através do suporte. Para as amostras de controle o tempo de saturação é menor (em torno de 4 h) uma vez que a difusão do corante ocorre apenas através da parede que compõe a microcápsula.

A variação da quantidade de NaOH usada nas condições **b**, **c** e **d** de coagulação não afetam a sorção, apesar de influenciarem no tamanho dos poros. Desta maneira, assumimos de ora em diante a condição **c** como padrão para preparação das microesferas. Esta condição proporciona uma boa esfericidade às espécies formadas e utiliza uma moderada concentração de álcali.

4.2.2 - Efeito da concentração do eletrólito sulfato de sódio

Para avaliar o efeito do sal sobre a sorção, microesferas M1c e microcápsulas de controle foram expostas a soluções de azul de metileno com diferentes concentrações do eletrólito sulfato de sódio. A figura 31 mostra os resultados obtidos.

A adição do sal, a princípio, ocasiona uma pequena queda na sorção que é incrementada a partir da concentração de 1 % (m/v). O aumento da sorção ocorre de forma quase que linear até a marca de 10 % quando parece estabilizar. Estes resultados são vistos nas duas espécies, mas de forma mais pronunciada para o sistema QTS/ PVA/ FCuT (M1).

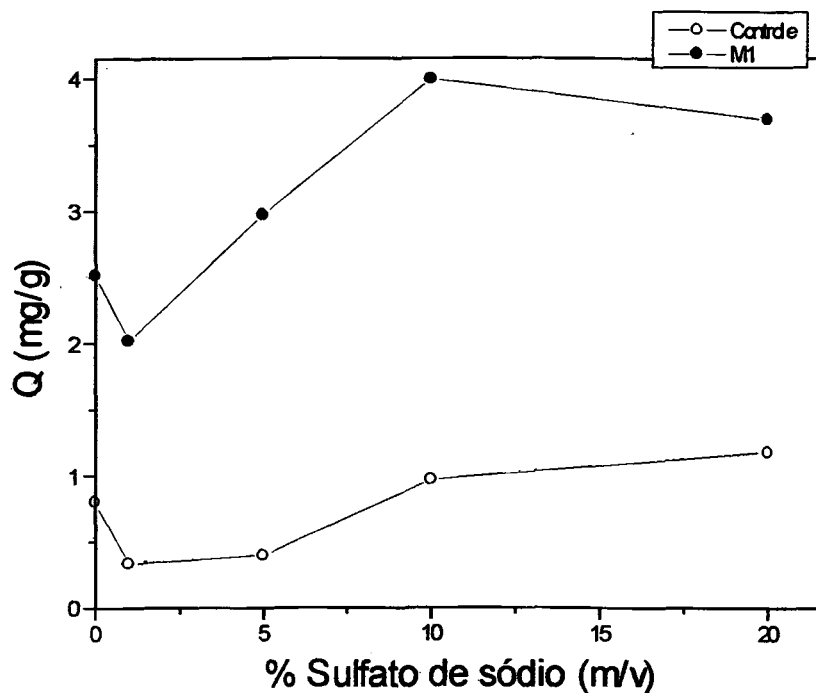


Figura 31 – Variação da sorção com a adição de eletrólito na temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), pH de 5,5 e tempo de contato de 15 h.

Alguns autores têm descrito na literatura⁷⁹ a sorção de cátions orgânicos monovalentes sobre montmorilonita. Os resultados são discutidos em termos da adsorção destes compostos (X_i^+) sobre os sítios carregados negativamente da argila (P^-), formando um complexo neutro (equação 9). A quantidade de material sorvido pode ser melhorada através do aumento da concentração eletrolítica, que segundo os autores oferece o efeito de neutralização de cargas e proporciona a dimerização (equação 10):



Já foi demonstrado que o azul de metileno em solução dimeriza sob efeito do aumento da concentração de Na_2SO_4 . Desta maneira é possível propor que o corante tenha comportamento similar aquele observado para os compostos orgânicos catiônicos monovalentes descritos. Em um primeiro momento temos a complexação do corante nos sítios disponíveis, a saber, na quitosana e sobre as moléculas de FCuT. Com o aumento da força eletrolítica ocorre a dimerização do corante sobre uma de suas espécies já complexadas. O mecanismo pode não parecer muito favorável para os sítios existentes na quitosana, pois eles não são carregados, mas para as moléculas de FCuT podemos esperar uma contribuição de cargas através de seus grupos sulfonatos (equação 11):



4.2.3 - Efeito do pH

A influência da concentração dos íons H^{+} e OH^{-} sobre a sorção do azul de metileno pelas microesferas M1c e o controle foi avaliada em meio salino de Na_2SO_4 1,4 % (m/v) e os resultados aparecem na figura 32.

A sorção é influenciada pelo pH ficando evidente a participação do suporte neste processo. Abaixo de pH 4 a sorção por parte da blenda QTS/ PVA é praticamente nula. Podemos esperar então que nesta faixa a sorção do sistema QTS/ PVA/ FCuT ocorre apenas tendo como sítios a FCuT incorporada. Com o aumento do pH a sorção do suporte aumento moderadamente até o pH 8 quando se eleva rapidamente até acima de 10.

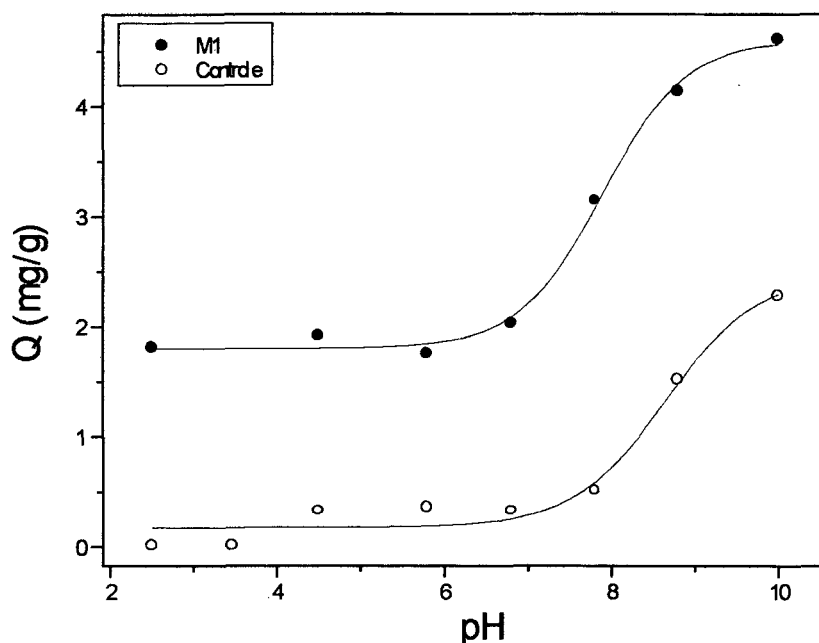


Figura 32 – Efeito do pH sobre a sorção do corante azul de metileno. Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), tempo de contato de 14 h e concentração de Na₂SO₄ 14 g/L.

Estes resultados refletem o comportamento dos grupos amino da QTS mediante a variação de concentração das espécies H⁺. A aproximação do corante é dificultada em pH muito ácido, quando estes grupos estão protonados e favorecida em meio alcalino quando temos a deprotonação dos mesmos.

Desta maneira, o perfil que aparece na curva do controle entre os pHs 7 e 10 (figura 32) revela um pKa para a quitosana em torno de 8,0. Este valor está acima do pKa esperado (entre 5,0 e 6,7) e mais próximo ao pKa citado na literatura para a glicosamina, 7,4⁸⁷, que é o monômero da quitosana. A diferença entre os valores de pKa para o monômero e o polímero tem sido justificada através de um *efeito conformacional* existente na cadeia polimérica no qual interações intramoleculares ocorrem principalmente em virtude das inúmeras ligações de hidrogênio presentes³⁰.

A quitosana associada ao PVA em uma blenda na composição 9/91 (QTS/PVA) distende sua cadeia para melhor interagir com o polímero hidroxilado, o que minimiza o enovelamento por atrações de dipolos intramoleculares e confere um comportamento aos grupos amino semelhante aqueles do monômero glicosamina.

Com o estudo da influência do pH sobre a sorção do azul de metileno pelas microesferas observamos que na faixa de pH estudada a capacidade de complexação da FCuT incorporada não é afetada. Entretanto, acima do pH 7 o suporte passa a contribuir significativamente para a sorção.

A natureza das interações entre o corante catiônico azul de metileno e a FCuT pode ser hidrofóbica em virtude da planaridade dos anéis aromáticos existentes na estrutura das duas espécies. Isso não impede que atrações de carga possam também contribuir para a sorção uma vez que o macrocomplexo de cobre possui quatro grupos sulfonatos que estão carregados negativamente em meio aquoso.

4.2.4 - Tempo de contato

Microesferas produzidas pelas blendas B1, B2 e B3 foram avaliadas quanto ao tempo para o equilíbrio químico em meio com pH tamponado 5,80 (figura 33).

O tempo necessário para o equilíbrio químico da espécie M1c e M2c foi semelhante e ficou em torno de 15 h. O tempo foi significativamente menor para M3c (aproximadamente 4 h). Um curioso resultado é encontrado para M3c quando comparamos sua capacidade de sorção e as das outras duas espécies considerando a quantidade de FCuT incorporada em cada caso. A microesfera M3c possui algo em torno da quarta parte do macrocomplexo de cobre presente em M1c e a metade da

quantidade incorporada em M2c. Estes resultados podem estar relacionados a morfologia das espécies M3c. Segundo as micrografias feitas por MEV a espessura da região mais densa da parede é menor do que as demais microesferas (figura25), facilitando a percolação do corante para o interior do material.

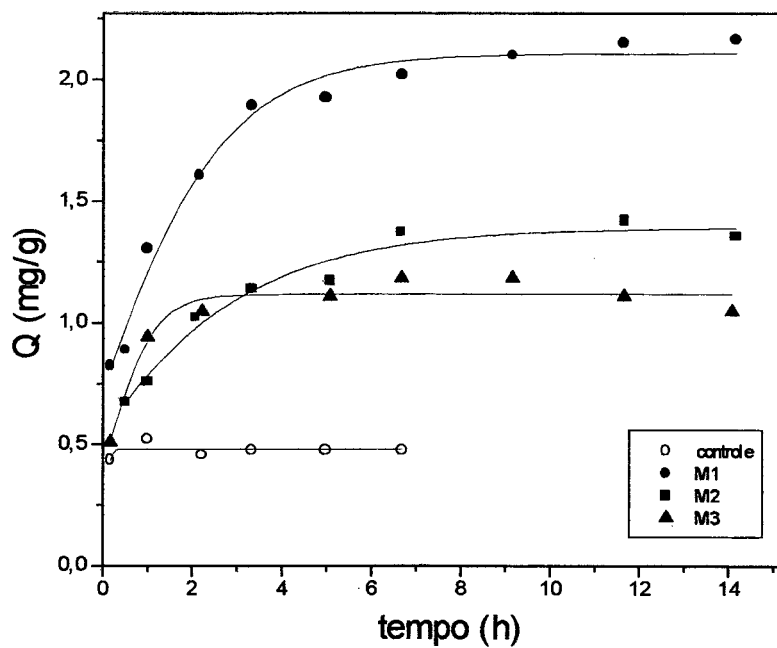


Figura 33 – Tempo de contato para microesferas M1c, M2c e M3c com o corante azul de metileno. Meio salino de Na_2SO_4 14 g/L, temperatura de 26°C ($\pm 0,1$) e pH 5,80.

4.2.5 - Isotermas de sorção

Com o objetivo de determinar o comportamento da sorção mediante diferentes concentrações do corante catiônico azul de metileno em uma determinada temperatura, isotermas foram feitas para o controle (Cc) e para dois tipos de microesferas contendo FCuT (M1c e M3c). Os dados experimentais aparecem na figura 34.

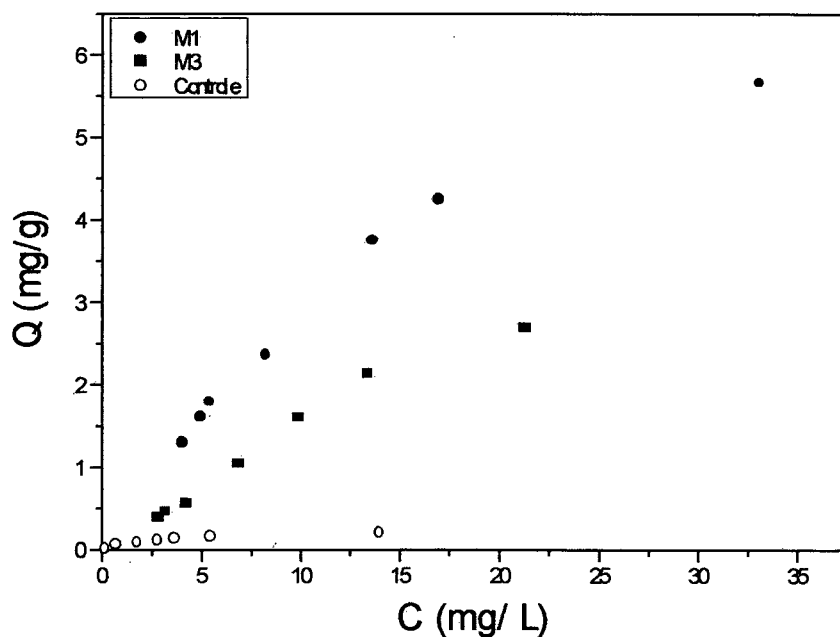


Figura 34 – Resultados experimentais para isotermas de sorção do corante azul de metileno com microesferas M1c, M3c e com o controle. Temperatura de 26°C ($\pm 0,1$), meio salino de Na_2SO_4 14 g/L, pH 5,80 e tempo de contato de 15 h.

Os resultados experimentais foram ajustados segundo três modelos de isotermas: Langmuir (L), Freundlich (F) e Langmuir-Freundlich (LF).

Os resultados para o desvio médio relativo (dmr) feitos para os modelos propostos com cada um dos sorventes utilizados no estudo com o azul de metileno são apresentados na figura 35.

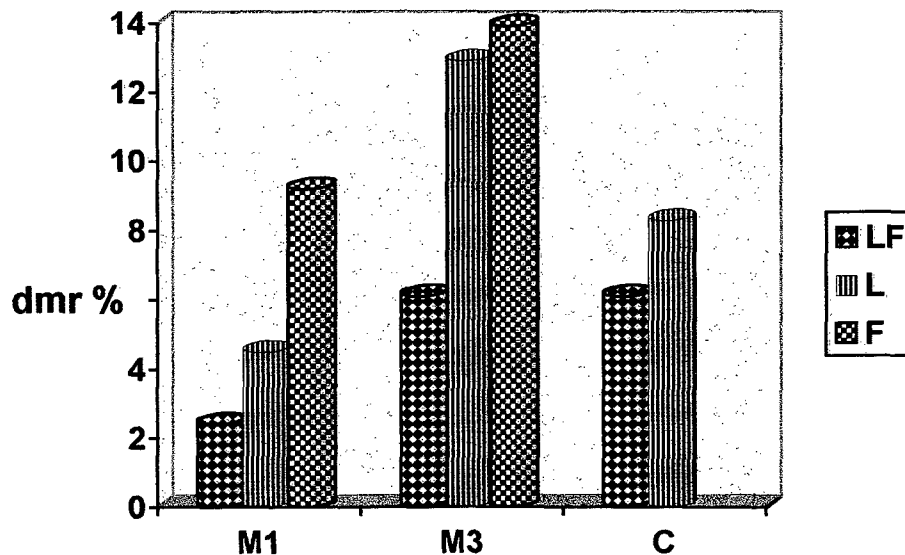


Figura 35 – Desvio médio relativo para os modelos de isoterma avaliados.

Legenda: L – Langmuir; F – Freundlich; LF – Langmuir- Freundlich.

O modelo de isoterma de LF foi o que ofereceu os menores valores de desvio médio relativo em todos os casos estudados: M1 (2,45 %); M3 (6,08 %); controle (6,06 %). Desta maneira, dentre os modelos avaliados, a isoterma que melhor descreve o comportamento da sorção do azul de metileno pelas microesferas contendo FCuT é a de Langmuir- Freundlich (equação 5). Na tabela 5 são apresentados os parâmetros da isoterma de sorção LF para cada tipo de sorvente estudado. Os parâmetros foram estimados através do método de regressão não linear.

Tabela 5 – Parâmetros da isoterma de sorção LF para cada sorvente com o corante azul de metileno

Sorvente	K (L/mg)	M (mg/g)	β
M1	0,034 ($\pm 0,004$)	7,69 ($\pm 0,61$)	1,26 ($\pm 0,10$)
M3	0,018 ($\pm 0,003$)	3,79 ($\pm 0,38$)	1,61 ($\pm 0,13$)
Controle	0,222 ($\pm 0,029$)	0,35 ($\pm 0,04$)	0,74 ($\pm 0,06$)

Na figura 36 apresentamos as isotermas de sorção resultantes do ajuste feito segundo o modelo LF dos dados experimentais. Uma vez que a sorção do AM foi melhor descrita por um modelo como o de Langmuir-Freundlich, temos o indicativo de que parâmetros como a variação do calor de adsorção com o recobrimento da superfície do sorvente devem ser considerados. O termo β está associado às mútuas interações entre as espécies sorvidas. Valores de β menores que uma unidade indicam, geralmente, uma repulsão entre as moléculas adsorvidas sobre uma superfície. Dos valores encontrados para β nas diferentes sorções apresentadas na tabela 5, apenas o do controle é menor do que um. Para as microesferas com FCuT os valores obtidos são superiores a unidade ($\beta = 1,26$ para M1c e $\beta = 1,61$ para M3c).

Desta forma, podemos propor que há uma força atrativa entre as moléculas do corante AM sorvidas nas microesferas. O sítio de adsorção considerado nestes sorventes é aquele da FCuT incorporada, e que possui quatro grupos sulfonatos por anel. Estes

grupos podem neutralizar a carga positiva presente no policíclico AM e possibilitar o aparecimento de força atrativa do tipo van der Waals entre estas moléculas.

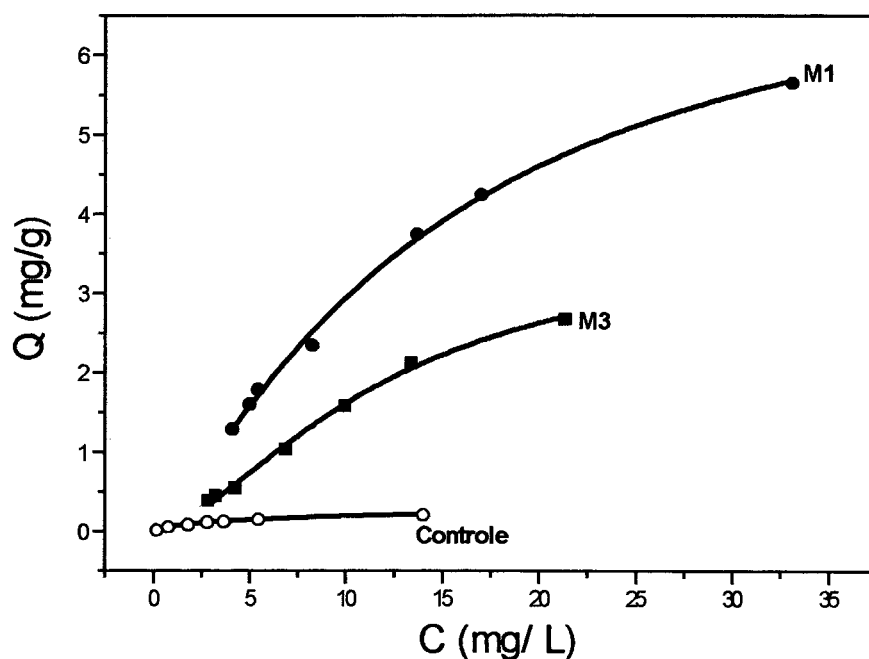


Figura 36 – Isotermas ajustadas segundo o modelo LF para a sorção do corante azul de metileno pelas microesferas M1, M3 e material de controle.

4.3 - ESTUDOS DA SORÇÃO DA 9-AMINOACRIDINA

O CPA 9-AAC possui em meio aquoso uma absorvância máxima no comprimento de onda 259 nm. A variação do pH em meio salino de Na_2SO_4 1,4 % na faixa de 3 a 10 não altera a absorvidade deste composto. Em pH fortemente alcalino a absorvidade diminui em virtude da completa deprotonação dos grupos amino presentes na molécula.

4.3.1 - Tempo de contato

O tempo ótimo para a sorção da 9-aminocridina pelas microesferas foi obtido em meio salino de Na_2SO_4 14 g/L e no pH 6,5, tamponado com fosfato de potássio/hidróxido de sódio (figura 37).

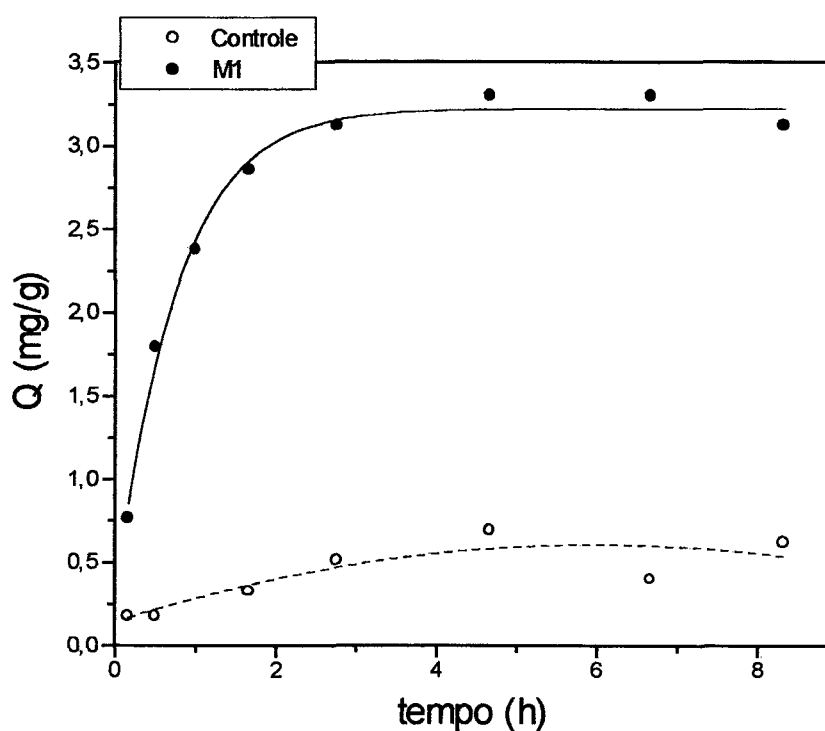


Figura 37 – Tempo de contato para a 9-AAC com M1c e o controle Cc.

Temperatura de 26°C ($\pm 0,1$), pH de 6,50, meio salino de Na_2SO_4 14 g/L.

Concentração inicial de 9-AAC de 48 mg/L.

O ponto de equilíbrio químico para a sorção é alcançado para M1 e para o controle em torno de 5 horas.

4.3.2 - Efeito do pH sobre a sorção

A influência da variação da sorção do composto 9-AAC pelas microesferas foi avaliada em meio alcalino de Na_2SO_4 14 g/L. Os resultados aparecem graficados na figura 38.

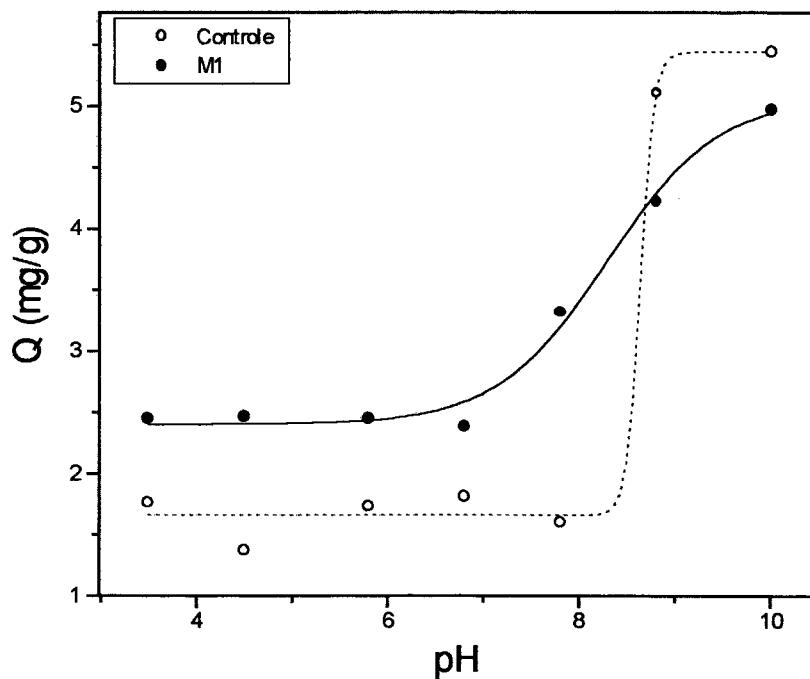


Figura 38 – Efeito do pH sobre a sorção do CPA 9-AAC pelas microesferas M1c e pelo controle Cc. Temperatura de 26°C ($\pm 0,1$) e meio salino de Na_2SO_4 14 g/L.

Concentração inicial de 9-AAC de 15 mg/L.

O comportamento observado difere bastante daquele obtido para a influência da variação do pH na sorção do corante azul de metileno. Na faixa de pH de 3,5 a 6,0 a

sorção é constante para as microesferas M1c bem como para o suporte. Quando o meio torna-se alcalino a sorção aumenta gradualmente para as microesferas, tendendo a um máximo de capacidade acima de pH 10. O material de controle aumenta sua sorção repentinamente após pH 8,0, estabilizando em 10,0, sendo que a capacidade tem a mesma magnitude daquela estimada para M1. Estes resultados indicam que acima do pKa do suporte (consequência do pKa deslocado atribuído a quitosana) o composto 9-AAC é sorvido preferencialmente pelo suporte em detrimento a FCuT incorporada. As interações entre a ftalocianina de cobre e o CPA esperadas seriam de natureza hidrofóbica através das nuvens eletrônicas existentes nos anéis aromáticos das espécies. Forças de atração entre a 9-AAC e o suporte podem ocorrer em pH alcalino através da formação de ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos amino deprotonados que estão na estrutura do CPA. Estas interações seriam dificultadas em pHs mais ácidos (abaixo de 3,5) devido a repulsão de cargas entre os grupos amino protonados da quitosana e da 9-AAC.

4.3.3 - Isotermas de sorção

Isotermas de sorção foram feitas para microesferas M1c e material de controle Cc em meio salino de Na₂SO₄ 1,4 % e em meio pH tamponado em 5,8. Os resultados experimentais aparecem na figura 39.

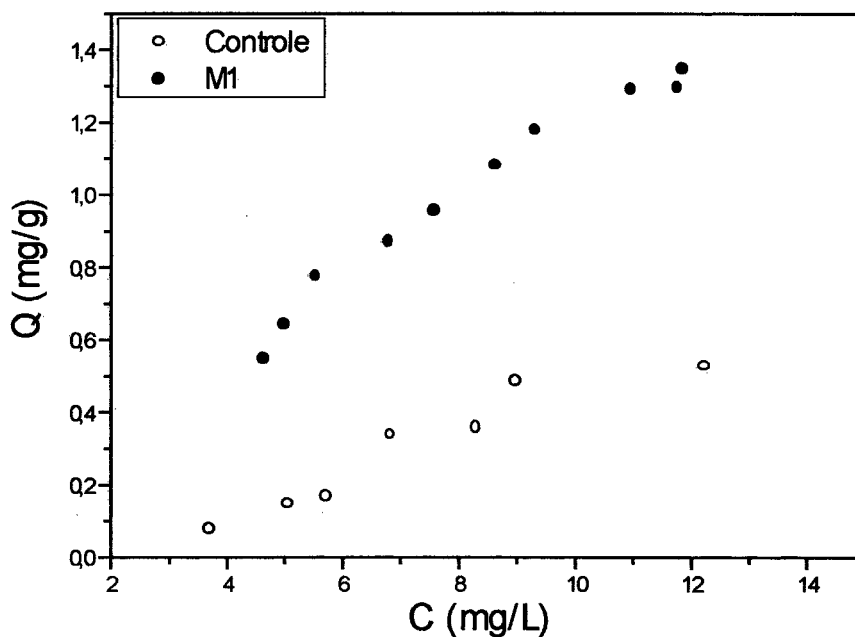


Figura 39 – Resultados experimentais para isotermas de sorção do composto 9-AAC com microesferas M1c e com o controle Cc. Temperatura de 26 °C ($\pm 0,1$), meio salino de Na₂SO₄ 14 g/L, pH 5,80 e tempo de contato de 7 h.

Os dados foram analisados com o uso dos três modelos de isotermas adotados: L, F e LF. Através do cálculo do desvio médio relativo feito para cada modelo ajustado aos pontos experimentais foi possível verificar que a melhor descrição do comportamento dos dados é obtida com a equação de isoterma LF (dmr = 2,61 %). Os modelos L e F apresentaram dmr maiores do que 3,0 % (3,65 e 4,19 % , respectivamente). Os dados referentes ao material de controle não foram satisfatoriamente ajustados dentro de nenhum modelo proposto. O menor dmr

encontrado foi para o modelo LF (14,08 %), no entanto os erros atribuídos aos parâmetros ajustados foi muito grande.

Na figura 40 apresentamos o perfil de isoterma obtido para a sorção da 9-AAC pelas microesferas M1c segundo o modelo LF.

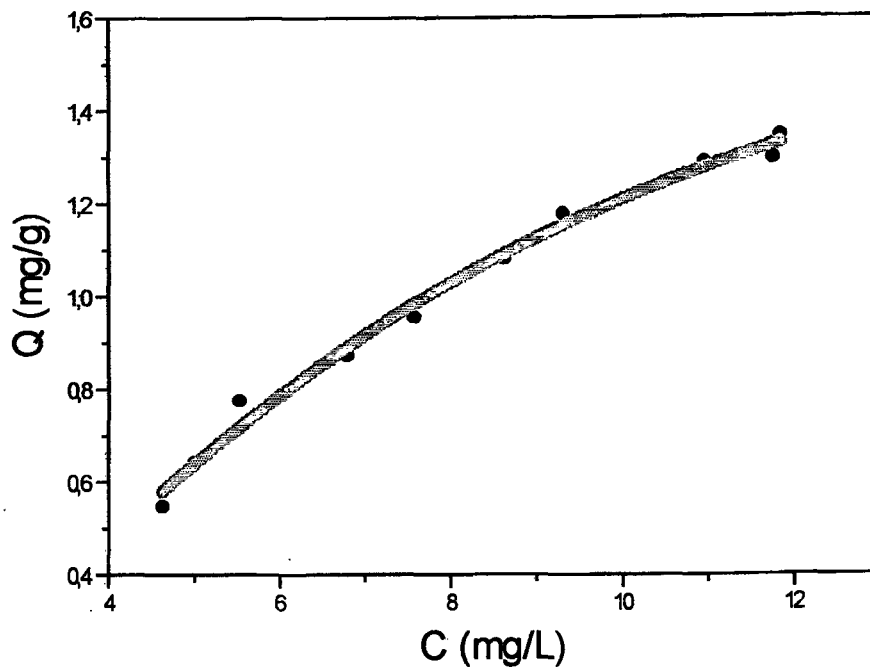


Figura 40 – Isoterma de sorção ajustada segundo o modelo LF para a sorção do CPA 9-AAC pelas microesferas M1c.

Os parâmetros avaliados através do método da regressão não linear para esta isoterma foram os seguintes: $K = 0,027 \text{ L/mg} (\pm 0,009)$; $M = 1,83 \text{ mg/g} (\pm 0,25)$; $\beta = 1,86 (\pm 0,30)$.

4.4 - REUSO DAS MICROESFERAS DO SISTEMA QTS/ PVA/ FCUT

O reuso das microesferas M3 com o corante azul de metileno foi feito por quatro vezes e os dados das sorções para cada ciclo bem como a recuperação através de eluição com frações da partição dos solventes metanol/ amônia (50:1) são vistos na tabela 6.

Tabela 6 – Resultado para os testes de reuso de microesferas M3 com o corante azul de metileno

Reuso das microesferas	Sorção (%)	Recuperação do AM (%)
Inicial	100	74
1	78	88
2	79	80
3	81	83
4	68	68

O estudo de reuso com o CPA 9-AAC foi feito com microesferas M1 e os resultados obtidos aparecem na tabela 7.

Tabela 7 – Resultado para os testes de reuso de microesferas M1 com 9-AAC

Reuso das microesferas	Sorção (%)	Recuperação do AM (%)
Inicial	100	64
1	54	96
2	36	105

Os resultados demonstram pouca mudança na capacidade de sorção do azul de metileno pelas microesferas até o quarto ciclo de reuso. O efeito com a 9-AAC é diferenciado e sua sorção diminui fortemente com o reuso, de maneira que a capacidade das microesferas é reduzida a metade logo após o primeiro ciclo de sorção.

4.5 - INTERAÇÕES ENTRE A FCuT E OS CPAS

Foram feitas análises espectrofotométricas com o objetivo de evidenciar a existência de interações entre a FCuT e os compostos policíclicos aromáticos estudados.

A análise direta do perfil do espectro no visível da FCuT com o corante azul de metileno não pode ser feita, uma vez que os compostos absorvem em regiões muito próximas e possuem bandas largas (665 nm e ombro em torno de 610 nm para o azul de metileno; banda intensa em 610 e outra menor em 690 para a FCuT, ambos em solução aquosa de Na₂SO₄ 14 g/L) como mostra a figura 41.

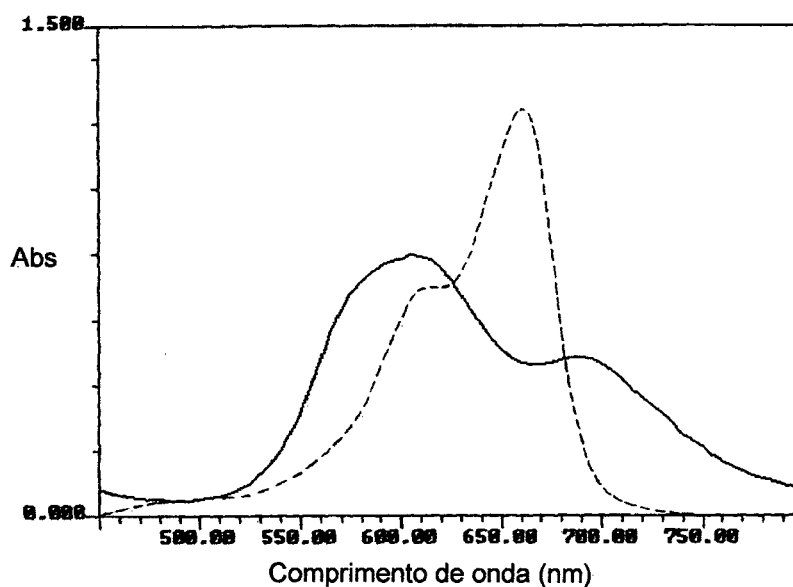


Figura 41 – Espectros para o corante azul de metileno (linha tracejada) e FCuT (linha cheia) em meio salino de Na_2SO_4 14 g/L.

Desta forma a avaliação das interações entre os dois compostos foi observada mediante a mistura equimolar dos corantes (1×10^{-5} mol/L) em meio salino de Na_2SO_4 14 g/L (figura 42) e análise do espectro da mistura ante uma amostra referência de solução de azul de metileno para se obter a diferença de absorvância (figura 43).

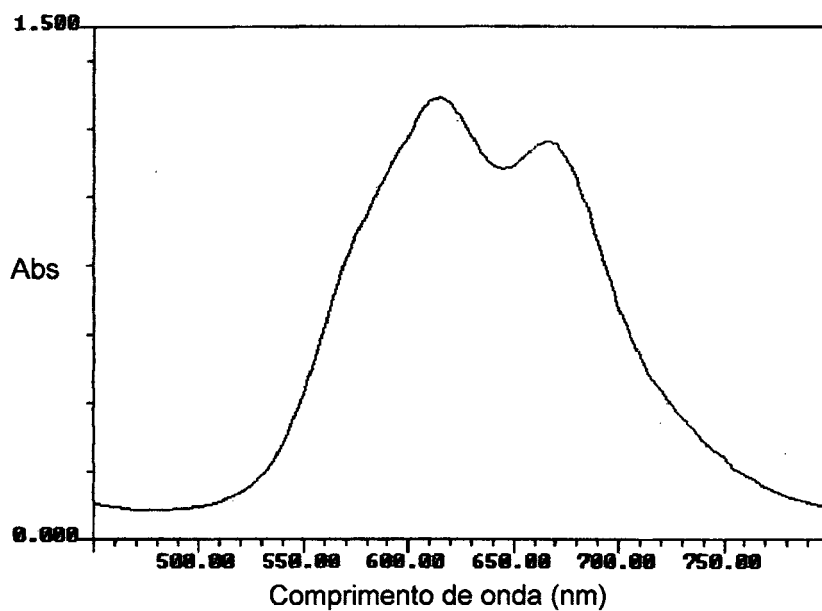


Figura 42 – Espectro resultante da mistura equimolar entre o corante AM e FCuT (1×10^{-5} mol/L).

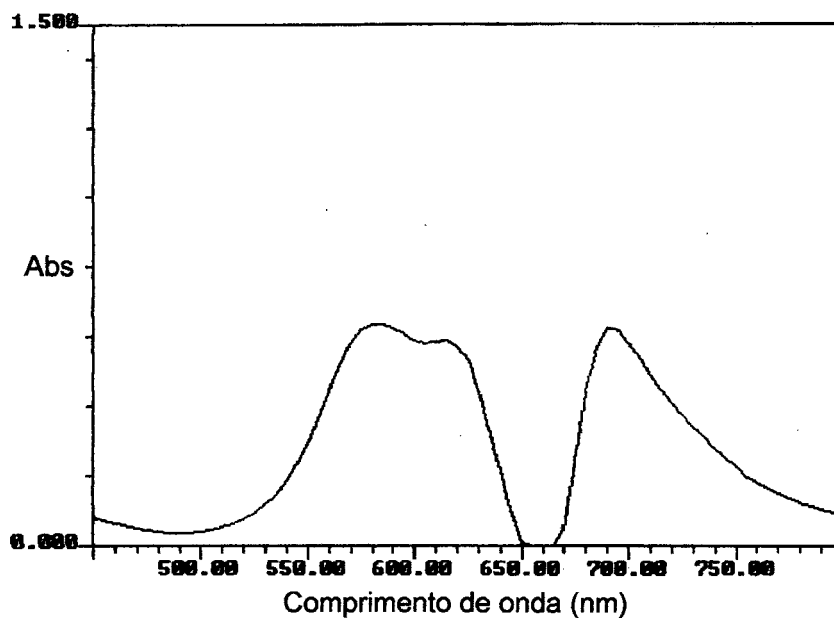


Figura 43 – Espectro resultante para a mistura equimolar AM/ FCuT tendo como referência solução de AM.

Como é possível perceber, o espectro resultante não possui o perfil atribuído a FCuT. Deslocamentos de bandas características encontram razão em fortes interações entre duas espécies. Já discutimos os resultados da sorção do azul de metileno com a variação da quantidade de sal no meio e encontramos indícios de que a natureza deste processo tem também caráter eletrostático devido a carga positiva do AM e as cargas negativas da FCuT.

Um fato que nos chamou a atenção foi que após 24 horas em repouso, a solução que possuía os dois corantes formou um precipitado azul. O que poderia estar ocorrendo seria a precipitação do complexo FCuT- AM em solução.

Para avaliar esta hipótese misturamos mais uma vez os dois corantes, mas agora colocando o AM em excesso (3:2 mols). O precipitado azul formou-se mais rapidamente e após uma centrifugação de 10 minutos a 4500 rpm o sobrenadante foi analisado. O perfil obtido possuía bandas características para o corante AM que foi quantificado no comprimento de onda de 665 nm e sua concentração comparada a inicial. A razão entre o número de mols do AM precipitado e o número de mols de FCuT adicionado a mistura foi de 1,2. A precipitação é a evidência da formação de um complexo de carga entre os corantes AM e a FcuT e da existência de interações entre eles. Estes fatos também estabelecem que os espectros das figuras 42 e 43 não podem ser analisados quantitativamente. A precipitação a nível microscópico ocorre de forma quase imediata, sendo que o aparecimento de cristais macroscópicos precisa de algum tempo para ser visível.

O composto 9-AAC não absorve na faixa entre 500 e 800 nm. A mistura equimolar entre este CPA e a FCuT em água destilada e meio salino Na_2SO_4 14 g/L não

apresenta deslocamentos nas bandas do macrocomplexo de cobre. Isso indica a existência de interações relativamente fracas para este sistema.

A 9-AAC possui em sua estrutura dois grupos amino que podem ser protonados em meio ácido conferindo carga positiva ao CPA. Desta maneira avaliamos a possibilidade de interação iônica entre a 9-AAC e a FCuT em HCl 0,01 mol/L. A mistura feita para a análise continha 9-AAC em excesso (3:2 mols).

O espectro para a FCuT na mistura apresentou pequeno deslocamento batocrômico e hipocrômico (figura 44).

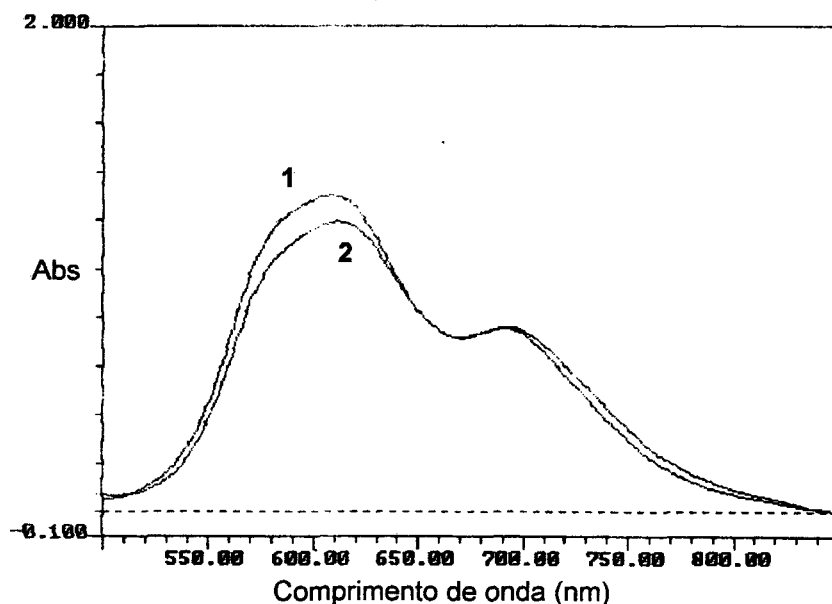


Figura 44 – Espectros equimolares para a FCuT: (1) em solução de HCl 0,01 mols/L e (2) na presença de excesso do CPA 9-AAC em HCl 0,01 mols/L.

A semelhança do que foi observado para o corante AM, um precipitado azul formou-se 24 horas após a homogeneização do sistema. A mistura foi centrifugada e o

sobrenadante avaliado no comprimento de onda de 259 nm. A quantificação do composto remanescente em solução foi feita com o uso de uma curva de calibração construída em condições similares as da mistura. A razão entre o número de mols de moléculas da 9-AAC precipitados e o número de mols de moléculas de FCuT adicionadas foi de 1,3.

Os dois compostos estudados (AM e 9-AAC) formam complexos iônicos que precipitam em solução. Mesmo com cargas opostas os policíclicos que formam os complexos só podem se aproximar efetivamente devido a planaridade dos anéis aromáticos de suas estruturas. As razões molares obtidas próximas a unidade apontam para um complexo 1:1 entre os CPAs e a FCuT. Resultados similares foram encontrados para um estudo envolvendo o blue-cotton e os CPAs 9-AAC e aminofluoreno, onde os valores encontrados no ponto de saturação para este sorvente foram 1,1 e 1,0 respectivamente ⁶.

5 – CONCLUSÃO

A partir dos objetivos estabelecidos e analisados os resultados encontrados podemos concluir:

a) Quanto ao sistema QTS/PVA/FCuT

- a FCuT pode ser incorporada a blenda QTS/PVA sem prejuízo das propriedades térmicas do suporte e sem o comprometimento dos sítios de sorção do macrocíclico de cobre;
- a coacervação salina da blenda QTS/PVA/FCuT forma microesferas enquanto a coacervação da blenda QTS/PVA forma microcápsulas;
- a coacervação salina em meio alcalino aumenta o grau de hidrólise do PVA presente na blenda conferindo ao suporte maior hidrofobicidade e estabilidade frente a meios ácidos e básicos;
- a morfologia da microesfera formada é influenciada pela quantidade de base presente na solução coagulante e também pela massa de FCuT incorporada;
- o intumescimento das microesferas diminui com o aumento da concentração do eletrólito sulfato de sódio, mas não é sensível a variação de pH na faixa de 3,5 a 9.

b) Quanto a sorção dos CPAs pelas microesferas

- a sorção do AM pelas microesferas M1c é afetada pelo aumento de concentração do eletrólito sulfato de sódio;
- em pH acima de 7,0 a capacidade de sorção do corante AM pelas microesferas aumenta em virtude da neutralização das cargas exibidas pelo suporte na forma dos grupos amino protonados da quitosana;
- o efeito do pH sobre o suporte não influencia a capacidade de complexação da FCuT incorporada;
- para a sorção da 9-AAC feita em meio salino diluído, onde o valor de pH está acima de 7,0 também registra-se um acréscimo na sorção das microesferas M1c. O estudo com material de controle sugere que também o aumento da afinidade está relacionada à deprotonação da quitosana;
- o modelo de isoterma que apresentou o menor desvio médio relativo, e portanto, melhor descreve os dados experimentais para a sorção do AM e 9-AAC pelas microesferas foi o de Langmuir-Freundlich;
- a capacidade máxima estimada para a sorção do AM foi de 7,65 ($\pm 0,61$), 3,79 ($\pm 0,38$) e 0,35 ($\pm 0,04$) mg/g para os sorventes M1c, M3c e Cc, respectivamente;
- a capacidade máxima estimada para a sorção da 9-AAC pelo sorvente M1c foi de 1,83 ($\pm 0,25$) mg/g;
- em meio salino diluído e pH 5,5 a afinidade do sistema QTS/PVA/FCuT é maior pelo corante AM do que pelo composto 9-AAC.

c) Em relação ao reuso

- a eficiência da recuperação dos CPAs pelo método da eluição com os solventes metanol/amônia (50:1) obteve melhores resultados com a 9-AAC do que para o AM;
- no entanto, a capacidade de sorção diminui rapidamente no reuso das microesferas com 9-AAC (aproximadamente 50 % no primeiro reuso), enquanto a sorção se mantém maior que 50 % para as microesferas avaliadas com AM até o quarto reuso.

d) Das interações entre os CPAs e a FCuT

- a existência de cargas positivas sobre a molécula do CPA favorece interações de carga e interações do tipo hidrofóbicas com a FCuT, formando complexo insolúveis em meio aquoso.

5.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho revelou que a FCuT incorporada a blenda QTS/PVA possui capacidade de sorver CPAs, iônicos ou não, bem como a contribuição do suporte no processo de sorção. O sistema QTS/PVA/FCuT mostrou resultados promissores quanto a uma possível aplicação na remediação de compostos policíclicos aromáticos presentes em águas residuais ou em mananciais fluviais.

A otimização das microesferas de QTS/PVA/FCuT como um sorvente seletivo para CPAs deve envolver um aumento da porosidade do material coagulado. Uma vez que a percolação seja facilitada, é possível que a capacidade do sorvente seja

incrementada e que o tempo necessário ao equilíbrio químico diminua. Este aumento da porosidade pode ser obtido em um processo de coagulação em condições mais brandas e por um tempo maior.

Outra forma de coagulação da blenda seria na forma de membrana, na qual a superfície de contato sorvente/ sorvato sofreria um considerável ganho. Como última sugestão, a montagem de colunas usando microesferas como material de preenchimento poderia trazer facilidades para a sorção de CPAs em um fluxo contínuo, e possivelmente uma melhor recuperação com uma eluição.

Todas estas propostas precisam de estudos adicionais para serem viabilizadas e são, portanto, sugestões para uma continuidade deste trabalho.

6 – BIBLIOGRAFIA

1. TROCHO, C., PARDO, R., RAFECAS, I., VIRGILI, J., REMESAR, X. FERNÁNDEZ-LOPEZ, J. A., ALEMANY, M. Formaldehyde derived from dietary aspartame binds to tissue components in vivo. *Life Sciences*, v. 36, n. 5, p. 337-349, 1998.
2. ZAKRZEWSKI, S. F. **Principles of environmental toxicology**. Washington: ACS, 1991.
3. MOREIRA, J. C., BAREK, J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons - A review. *Química Nova*, 18, 4, p. 362-367, 1995.
4. van BOMMEL, M. R., JONG, A. P. J. M., TJADEN, U. R., IRTH, H., van de GREEF, J. On-line preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts using copper phthalocyanine trisulfonic acid as a group-specific adsorbent. *Journal of Chromatography - A*, 755, p. 205-210, 1996.
5. HODGSON, E., LEVI, P. E., **Introduction to Biochemical Toxicology**, 2 ed., Norwalk, Connecticut, 1994, p. 381-383.
6. HAYATSU, H., OKA, T., WAKATA, A., OHARA, Y., HAYATSU, T., KOBAYASHI, H., ARIMOTO, S. Adsorption of mutagens to cotton bearing

covalently bound trisulfo- copper- phthalocyanine. **Mutation Research**, 119, p. 233-238, 1983.

7.HAYATSU, H., MATSUI, Y., OHARA, Y., OKA,T., HAYATSU, T.,
Characterization of mutagenic fractions in beef extract and in cooked ground
beef. Use of blue-cotton for efficient extraction. **Gann**, 74, p. 472-482, 1983.

8.POVEY, A. C., NIXON, J. R., O'NEILL, I. K. Trapping or chemical carcinogens with
magnetic polyethyleneimine microcapsules: II. effect of membrane and reactant
structures. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.76, n. 3, p. 194-200, 1987.

9.HAYATSU, H., Review: cellulose bearing covalently linked copper phthalocyanine
trisulphonate as an adsorbent selective for polycyclic compounds and its use in
studies of enviromental mutagens and carcinogens. **Journal of
Chromatography**, 597, p. 37-56, 1992.

10.LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**, 2
ed., Sarvier, São Paulo, 1995.

11.HARPER, H. A. **Bioquímica**, 7 ed., Atheneu, São Paulo, 1994, p. 693-694.

12.GUMP, W. Disinfectants and Antiseptics. In: Othmer K., **Encyclopedia of
Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, v. 7, p. 822-823, 1982.

- 13.DAY, J. H. Chromogenic Materials. In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, v. 6, p. 121, 1982.
- 14.OSEPCHUK, J. Milk and Milk products. In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1982, v. 15, p. 550.
- 15.MANCY, K. H., SMART, R. B. Water Analysis. In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1982, v. 24, p. 322.
- 16.MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 5 ed., Lewis Publishers, Michigan, 1991, p. 200-201.
- 17.LOPES, W. A. e ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.
- 18.HAYATSU, H., KOBAYASHI, H., MICHU-UE, A., ARIMOTO, S. Affinity of aromatic compounds having three fused rings to copper phthalocyanine trisulfonate. **Chemistry and Pharmacy Bulletin**, 34, p. 944-947, 1986.
- 19.POVEY, A. C., O'NEILL, I. K. Copper phthalocyanine labelled magnetic microcapsules preparations and binding properties in vitro and in vivo for mutagens having planar molecular structure. **Carcinogenesis**, 11, p. 1989-1993, 1990.

20. BOOS, K., LINTELMANN, J., KETTRUP, A. Coupled- column high- performance liquid chromatographic method for the determination of 1- hydroxypyrene in urine of subjects exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography**, 600, p. 189-194, 1992.
21. MIGUEZ, M. J. B., RODRIGUES, B. C., SANCHES, M. N. M., LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and scanning electronic microscopy study of chitosan- polyvinyl (alcohol)- encapsulated crude urease extract. **Journal of Microencapsulation**, v. 14, n. 5, p. 639-646, 1997.
22. HAYATSU, H., HAYATSU, T., ARIMOTO, S., SAKAMOTO, H. A short-column technique for concentrating mutagens/ carcinogens having polycyclic structures, **Analytical Biochemistry**, 235, p. 185-190, 1996.
23. SAKAMOTO, H., OHE, T., HAYATSU, T., HAYATSU, H. Evaluation of blue- chitin column, blue-rayon hanging, and XAD-resin column techniques for concentrating mutagens from two Japanese rivers. **Mutation Research**, 371, p. 79-85, 1996.
24. KUROSAWA, S., TAWARA-KONDO, E., KAMO, N. Detection of mutagenic polycyclic compounds using a piezoelectric quartz crystal coated with plasma- polymerized phthalocyanine derivatives. **Analytica Chimica Acta**, 337, p. 1-3, 1997.

25. MIFUNE, M., ONADA, M., TAKATSUKI, T., KANAI, T., IWADO, A., MOTOHASHI, N., HAGINAKA, J., SAITO, Y. Aminopropyl-silica gel modified with nickel(II)-phthalocyanine for separation of π -electron rich compounds by high performance liquid chromatography. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 47, p. 346-350, 1999.
26. _____. MORI, Y., M., ONODA, M., IWADO, A., MOTOHASHI, N., HAGINAKA, J., SAITO, Y. Separation characteristics of aminopropyl-silica gel modified with copper-phthalocyanine as high performance liquid chromatography stationary phase. **Analytical Sciences**, v. 14, p. 1127-1131, 1998.
27. _____. SHIMOMURA, Y., SAITO, Y., MORI, Y., ONODA, M., IWADO, A., MOTOHASHI, N., HAGINAKA, J. High-performance liquid chromatography stationary phases based on π - π electron interaction: Aminopropyl silica gels modified with metal phthalocyanines. **Bulletin of the chemical Society of Japan**, v. 17, n. 8, 1825-1829, 1998.
28. LINTELMANN, J., HELLEMANN, C., KETTRUP, A. Coupled- column high-performance liquid chromatographic method for the determination of four metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons, 1-, 4- and 9-hydroxyphenanthrene and 1- hydroxypyrene, in urine. **Journal of Chromatography - B**, 660, p. 67-73, 1994.

29. SIQUEIRA, D. F., BRUNS, R. E. E NUNES, S. P. Compatibilização e otimização de blendas poliméricas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, n. 2, p. 15-18, 1993.
30. MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**, 1 ed. Oxford, England, Pergamon Press Ltd, 1978.
31. MATHUR, N, K., NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatil polisaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v.6, p. 938-942, 1990.
32. FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas.** Florianópolis, 1994. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
33. FURLAN, L. **Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais.** Florianópolis, 1997. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
34. RORRER, G. L., HSIEN, T., WAY, J. D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32, 2170-2178, 1993.
35. KIMURA, I. Y., GONÇALVES JÚNIOR, A. C., STOLBERG, J., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Efeito do pH e tempo de contato na adsorção de

- corantes reativos por microesferas de quitosana - **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n 3, 51- 57, 1999.
- 36.RHEE, J., JUNG, M., PAENG, K. Evaluation of chitin and chitosan as a sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water. **Analytical Sciences**, v. 14, p. 1089-1092, 1998.
- 37.BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. John Wiley e Sons, 1984, p. 392-394.
- 38.CINCERA, D. L. Vinyl polymers. In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, v. 23, p. 848-865, 1982.
- 39.MIYA, M. e IWAMOTO, R. FT-IR Study of Intermolecular Interactions in Polymer Blends. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 22, p. 1149-1151, 1984.
- 40.FIORI, S. **Remoção seletiva de Ni (II) em cápsulas de quitosana- álcool polivinílico adsorvidas com o agente quelante dimetilglioxima**. Florianópolis, 1996. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

41. KIM, H. K., KIM, J. Y., LEE, Y. M. E KIM, K. Y. Properties and swelling characteristics of cross-linked poly (vinyl alcohol)/ chitosan blend membrane. **Journal Applied Polymer Science**, v. 45, p. 1711-1717, 1992
42. SAFARIK, I. Removal of organic polycyclic compounds from water solutions with a magnetic chitosan based sorbent bearing copper phthalocyanine dye. **Water Research**, v. 29, 1, p. 101-105, 1995.
43. ZOLLINGER, H. **Color chemistry**. 2 ed., VHC, 1991, p. 172-173.
44. MIGUEZ, M. J. B. **Sistema de microencapsulação de urease com quitosana-PVA: reatividade e aplicações**. Florianópolis, 1997. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
45. CHIERIGHINI, J. **Desenvolvimento de filme foto-curável a partir do sistema quitosana-PVA-dicromato de amônio**. Florianópolis, 1996. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
46. KOYANO, T., MINOURA, N., NAGURA, M. Anti-bacterial and Anti-fungal Activities of Poly(vinyl alcohol)/ Chitosan Blended Hydrogels. **Kobunshi Ronbunshu**, v. 55, n. 10, p. 628-631, 1998.

47. KUBOTA, N., KONAKA, G., EGUCHI, Y. Characterization of Blend Films of Chitin Regenerated from Porous Chitosan with Poly(vinyl alcohol). **Sen'i Gakkaishi**, v. 54, n. 4, p 75-81 1998.
48. LEE, Y. M., NAM, S. Y., KIM, J. H. Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl alcohol)/ chitosan blend membrane. **Polymer Bulletin**, 29, p. 423-429, 1992.
49. HASEGAWA, M., ISOGAI, A., ONABE, F., USUDA, M., ATALLA, R. Characterization of cellulose-chitosan blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 1873-1879, 1992.
50. URUGAMI, T., YOSHIDA, F., SUGIHARA, M. Studies of synthesis and permeabilities of special polymer membranes: active transport of halogen ions through chitosan membranes, **Journal of Applied Science**. v. 28, p. 1361-1370, 1983.
51. DUFRESNE, A., CAVAILLÉ, J., DUPEYRE, D., GARCIA-RAMIREZ, M., ROMERO, J. Morphology, phase continuity and mechanical behaviour of polyamide 6/ chitosan blends. **Polymer**, 40, p. 1657-1666, 1999.
52. GUAN, Y., LIU, X., FU, Q., LI, Z., YAO, K. Effects of N,O-dicarboximethyl chitosan on phase behavior and morphological structure of chitosan/viscose rayon blends. **Carbohydrate Polymers**, 36, p. 61-66. 22, 1998.

53. GIRAL, F., ROJAHN, C. A. **Productos quimicos y farmaceuticos**, v.3, Ed. Atlante S.A., México, 1956 p. 1797-1800.
54. MOSER, H. F., THOMAS, A. L. Phthalocyanine compounds. **Journal of Chemical Education**, v.41, p. 245-249, 1964.
55. _____. Phthalocyanine compounds. In: Othemer K., **Encyclopedia of chemical technology**. 3 ed. New York: J. Wiley, 1982, v.17, p. 777-787.
56. WEBER, J., BUSCH, D. H. Complexes derived from strong field ligands. XIX. Properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine. **Inorganic Chemistry**, p. 469-471, 1965.
57. BASU, B., SATAPATHY, S., BHATNAGAR, A. K. Merox and related metal phthalocyanine catalyzed oxidation processes. **Catalical Reviews.**, v. 35, 4, p. 571-609, 1993.
58. BLAGROVE, R. J., GRUEN, L. C. the aggregation of the tetrasodium salt of copper phthalocyanine- 4, 4',4'',4'''-tetrasulphonic acid. **Australian Journal of Chemistry**, 25, p. 2553-2558, 1972.

59. BLAGROVE, R. J., GRUEN, L. C. Thermodynamics of the dimerization of copper(II) phthalocyanine-4,4',4'',4'''-tetrasulphonic acid. **Australian Journal of Chemistry**, 26, p. 225-228, 1973.
60. GEORGE, R. D., ARTHUR, W. S., SHIRK, J. S. AND BARGER, W. R. The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 2, p. 1-7, 1998.
61. AMBILY, S., MENON, C. S. Electrical conductivity studies and optical absorption studies in copper phthalocyanine thin films. **Solid State Communications**, v. 94, n. 6, p. 485-487, 1995.
62. GU, D., CHEN, Q. Copper phthalocyanine film studied with spectroscopic ellipsometry. **Optics Communications**, 110, p. 576-580, 1994.
63. SZCZEPANIAK, B., BRAGIEL, P. The influence of oxygen adsorption on the electronic structure of copper phthalocyanine. **Vacuum**, v. 46, n. 5, p. 465-467, 1995.
64. HASSAN, A. H., GOULD, R. D. The effects of exposure to oxygen and annealing on the conductivity of copper phthalocyanine thin films. **J. Phys.: Condens. Matter**, 1, p. 6679-6684, 1989.

65. LIU, D., SELINGER, R. L. B. E WEEKS, J. D. Representing molecular shape and interactions: a reduced intermolecular potential for copper phthalocyanine. **Journal of Chemical Physics.**, v. 105, n. 11, p. 4751-4760, 1996.
66. PAKHOMOV, G. L., PAKHOMOV, L. G., SPEKTOR, V. N. Effect of peripheral substitution of copper phthalocyanine molecules on the electroconductivity in thin films during interaction with ammonia. **Russian Chemical Bulletin**, v. 44, n. 8, p. 1432-1434, 1995.
67. INIGO, A. R., XAVIER, F. P., GOLDSMITH, G. J. Copper phthalocyanine as an efficient dopant in development of solar cells. **Material Research Bulletin**, v. 32, n. 5, p. 539-546, 1997.
68. BEDILOU, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. **Coordination Chemistry Reviews**, 144, p. 39-68, 1995.
69. SPARKS, R. E. Microencapsulation. In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1982 v. 15, p. 470-493.
70. FINCH, C. A. Microencapsulation. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1990 v. A16, p. 575-588.

71. MURANO, E. Use of natural polysaccharides in the microencapsulation techniques. **Journal of Applied Ichthyology**, 14, p. 245-249, 1998.
72. SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. 2.ed. McGraw-Hill, Inc. 1991.
73. ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**, 5 ed., John Wiley & Sons, 1990, p. 422-425.
74. RAYMOND, L., MORIN, F. G., MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, 246, p. 331-336, 1993.
75. STOLBERG, J., LARANJEIRA, M. C. M., SANCHEZ, M. N. M., KLUG, M., FÁVERE, V. T. Microspheres of chitosan/ poly(vinyl alcohol) incorporating tetrasulphonated copper(II) phthalocyanine: preparation and characterization. **Journal of Microencapsulation** , vol 16, 4, 431- 438, 1999.
76. MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2. Ed.. São Paulo, Edgard Blücher, 1983 p. 272-278.
77. SHAH, C. B., BARNETT, S. M. Hyalurinic acid gels. In: **Polyelectrolyte Gels – Properties, preparations and applications**. Washington D.C., ACS, p. 120, 1992.

78. LONGUINOTTI, E., FURLAN, L., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., Gonçalves, N. S. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.
79. POLUBESOVA, T., RYTWO, G., NIR, S., SERBAN, C., MARGULIES, L. Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: experimental studies and model calculations. **Clays and Clays Minerals**, v.45, n. 6, p. 834-841, 1997.
80. RODRIGUES, B. C. **Microencapsulação e liberação controlada do fármaco rifampicina utilizando o sistema polimérico quitosana-PVA**, Florianópolis, 1999. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
81. ENMANJI, K., Effect of copper phthalocyanine derivative on the mechanical property of poly(methyl methacrylate). **Nippon Kagaku Kaishi**, 8, p. 664-667, 1995.
82. CAO, S., SHI, Y., CHEN, G. Blend of chitosan acetate salt with poly(N-vinil-2-pyrrolidone): interaction between chain-chain. **Polymer Bulletin**, 41, p. 553-559, 1998.

83. MINOURA, N., KOYANO, T., KOSHIZAKI, N., UMEHARA, H., NAGURA, M., KOBAYASHI, K. Preparation, properties and cell attachment/ growth behavior of PVA/chitosan-blended hydrogels. **Material Science & Engineering C**, 6, p. 275-280, 1998.
84. LONGUINOTTI, E., POZZA, F., FURLAN, L., SANCHEZ, M. N. M., KLUG, M., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 435-440, 1998.
85. CATINO, S. C. e FARRIS, R. E. Azine Dyes, In: Othmer K., **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1982, v. 3, p. 378-380.
86. KLUG, M., SANCHEZ, M. N. M., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 410-413, 1998.
87. MARTELL, A. E., SMITH, R. M. **Critical Stability Constants**. New York: Plenum Press, 1982, v. 5, p. 432.