

Estudo Via Filmes Ultrafinos de Ligninas Extraídas do Bagaço de Cana-de-Açúcar. Gislane Felipe Martins, Carlos José Leopoldo Constantino – Química – Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

As ligninas, depois da celulose, são as mais abundantes macromoléculas existentes nos tecidos das plantas. Estas macromoléculas são formadas por unidades fenil propânicas que apresentam diferentes grupos químicos ligados a sua estrutura de acordo com a espécie da planta que foi extraída, da região morfológica e do processo de extração empregado. Assim sendo, ligninas obtidas com o processo organossolve modificado estão sendo estudadas com o objetivo de obterem-se informações em nível molecular, e compará-las com aquelas extraídas via processo organossolve tradicional. A técnica de Langmuir utilizada na fabricação de filmes monomoleculares sobre uma superfície de água ultrapura (o chamado filme de Langmuir) [1] é bastante útil na obtenção de tais informações e foi realizada usando-se quatro ligninas obtidas do processo organossolve modificado. Além disto, a fabricação de filmes em subfase que não seja apenas a água ultrapura é uma maneira de verificar a possível interação das moléculas de ligninas com o analito de interesse, íons metálicos no nosso caso. Essa interação, em existindo e sendo detectável já por meio de isothermas de pressão de superfície *vs* área molecular média (π -A), abre uma perspectiva muito boa visando uma futura transferência dos filmes de Langmuir sobre circuitos interdigitados formando unidades sensoras. A aplicação destas ligninas em sensores [2] para detectar íons de metais pesados origina-se da possibilidade destas ligninas se complexarem com tais íons.

Filmes de Langmuir foram caracterizados por isothermas π -A para subfases contendo água ultrapura ou íons metálicos. As quatro ligninas estudadas foram extraídas da cana-de-açúcar via processo organossolve modificado utilizando-se os solventes: metanol, etanol, propanol e butanol, os quais foram mantidos em condições de fluido super crítico. Neste caso o solvente não se encontra nem estado líquido, nem no estado gasoso, mas apresenta características de ambos. Cada solvente produziu uma amostra distinta com massas molares específicas. Os filmes de Langmuir foram fabricados e caracterizados por isothermas π -A em uma cuba de Langmuir KSV modelo 2000, a qual utiliza o método de Wilhelmy para medir pressão de superfície [1]. Os filmes foram simetricamente comprimidos com uma velocidade de barreiras de 10 mm/min com a subfase de água ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida via sistema de purificação Millipore Simplicity, mantida a temperatura de 21°C . As ligninas foram dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) sendo a concentração e o volume de espalhamento sobre a subfase de $0,80 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $200 \text{ }\mu\text{L}$ para todas as ligninas. As soluções foram armazenadas sob refrigeração e quando havia necessidade de serem utilizadas estas eram mantidas a temperatura ambiente (23°C) por volta de duas horas antes de ser espalhada cuidadosamente sobre a subfase. Foram esperados 20 minutos antes de começar a compressão do filme, tempo necessário para que o solvente possa evaporar.

A Figura 1 mostra as isothermas π -A para as quatro ligninas estudadas.

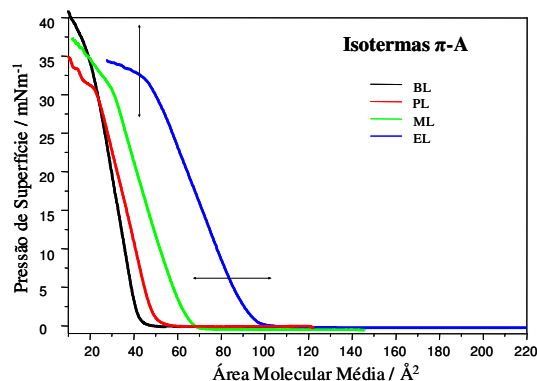


Figura 01: isothermas π -A das ligninas ML, EL, PL e BL com concentração de aproximadamente $0,8 \text{ mg.mL}^{-1}$ e temperatura da subfase de 20°C .

As ligninas ML, PL e BL foram as que apresentaram maior reprodutibilidade nos filmes de Langmuir com áreas extrapoladas de aproximadamente 60\AA^2 , 50\AA^2 e 48\AA^2 respectivamente. A EL já não apresentou tal comportamento, variando muito a pressão de colapso e a área extrapolada de acordo com o intervalo marcado pela barra de erro na Figura 1. Para efeitos dos estudos a seguir resolvemos excluí-la tendo em vista o fator reprodutibilidade como quesito chave nos nossos estudos a partir destes filmes.

Testes de estabilidade também foram realizados para cada lignina com o intuito de verificar a estabilidade dos filmes de Langmuir sob a superfície da água (com o passar do tempo, a lignina que apresenta a menor taxa de decréscimo de área é a lignina mais estável sobre a superfície aquosa). Este parâmetro é importante, entre outras coisas, porque para se realizar a fabricação dos filmes LB é necessário que a substância a ser depositada seja relativamente estável sobre a superfície aquosa, uma vez que a deposição é feita à pressão constante.

Os filmes de Langmuir destas três ligninas foram fabricados não somente em subfase de água ultrapura a 20°C , mas também sobre subfases com temperaturas de 10°C e 30°C , cujos resultados são apresentados na Figura 2.

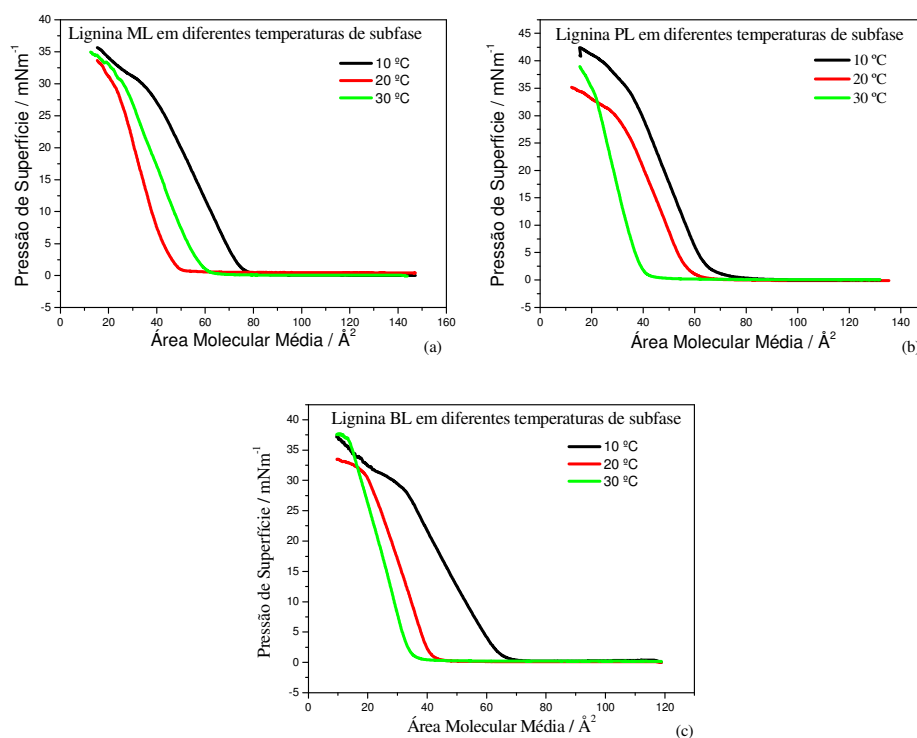


Figura 04: isothermas π -A das ligninas (a) ML, (b) PL e (c) BL ambas com concentração de $0,8\text{ mg.mL}^{-1}$ em diferentes temperaturas de subfase (10 , 20 e 30°C).

O deslocamento observado das isothermas para menores áreas em temperaturas mais elevadas da subfase era previsto para as moléculas de lignina considerando outros trabalhos [5-9]. Este deslocamento pode ser explicado considerando-se a rigidez das moléculas para as diferentes temperaturas. Em subfase com temperatura mais baixa o sistema tende a ficar mais rígido, fazendo com que a área extrapolada aumente, enquanto que em temperatura mais alta o sistema tende a ficar mais “maleável” permitindo uma maior compactação das moléculas de lignina e conseqüentemente uma diminuição da área extrapolada. Uma outra discussão possível para o deslocamento das isothermas destes sistemas contendo elétrons π seria considerar o equilíbrio de forças entre a tendência que as

moléculas têm em se empacotar através da interação atrativa destes elétrons π e o efeito da temperatura que pode ser desagregador em virtude de uma agitação térmica significativa introduzida para temperaturas altas. A predominância do primeiro efeito levaria a isoterma deslocada para menores áreas (atração entre as moléculas) enquanto o segundo levaria a maiores áreas por moléculas (repulsão entre as moléculas) [1, 9].

Outra variação na fabricação destes filmes foi com a subfase contendo íons Cu^{+2} , Cd^{+2} ou Pb^{+2} a partir dos sais CuCl_2 , CdCl_2 e PbNO_3 , respectivamente na concentração de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, a qual corresponde ao nível máximo permitido para os íons Cu^{+2} , segundo normas da SABESP [3]. A dissolução dos íons Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} na subfase deslocou significativamente as isotermas π -A na direção de maiores áreas, quando comparada com isotermas π -A em subfase com água ultrapura, como mostrado na Figura 3.

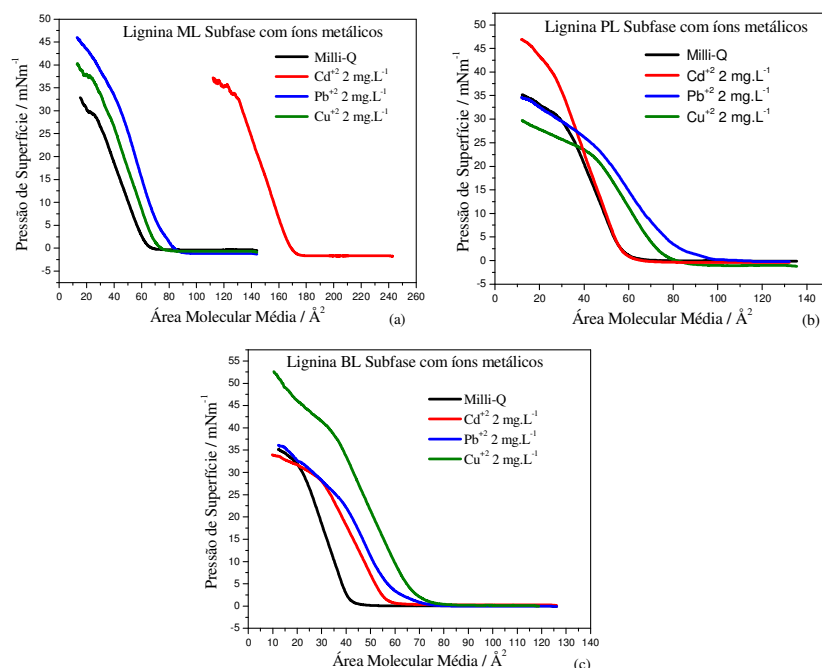


Figura 05: diferentes isotermas π -A com íons Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} na subfase e uma para efeito de comparação foi feita em água ultrapura, conforme descrito na figura, lignina ML em (a), a lignina PL em (b) e a lignina BL em (c) ambas em concentração de $0,8 \text{ mg.mL}^{-1}$ e temperatura da subfase de 20°C .

A origem do deslocamento pode estar na complexação das moléculas de lignina com os cátions metálicos, o que poderia levar a uma repulsão eletrostática entre as moléculas de lignina [4]. Observamos também que, a menos dos valores de pressão de colapso, os resultados são reprodutíveis, especialmente considerando-se a complexidade das moléculas de lignina. A variação na pressão de colapso pode estar relacionada à metaestabilidade do rearranjo estrutural que as moléculas adquirem na subfase ao serem comprimidas, conforme já investigado para outras ligninas obtidas por diferentes processos de extração [5, 6]. Estes resultados proporcionam ótimas perspectivas para a utilização destas moléculas em sensores apropriados para detecção de metais pesados em meio líquido.

Bolsa: Pibic/CNPQ

Referências Bibliográficas

1. M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films – an Introduction*, Cambridge University Press, 1996, Cambridge.
2. M. Ferreira, K. Wohnrath, C.J.L. Constantino, A. Riul Jr, R.F. Aroca, L.H.C. Mattoso, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr., *Polymer* **44** (2003) 4205.
3. <http://www.sabesp.com.br/legislacao>.
4. A.A. Pereira, P.A. Antunes, G.F. Martins, R. Conrado, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo, A. Riul Jr., C.J.L. Constantino, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Lignins Extracted from Sugar Cane Bagasse: Characterization at Molecular Level and Sensor Application. IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (IV SBPMat) / 4th Brazil-MRS Meeting, Recife-PE (2005) .
5. A.M. Barros, A. Dhanabalan, C.J.L. Constantino, D.T. Balogh, C.P. Neto, O.N. Oliveira Jr., *Thin Solid Film* **354** (1999) 215.
6. D. Pasquini, D.T. Balogh, O.N. Oliveira Jr., A.A.S. Curvelo, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **252** (2005) 193.
7. O.N. Oliveira Jr., C.J.L. Constantino, D.T. Balogh, A.A.S. Curvelo, *Cellulose Chemistry and Technology* 28 (1994) 541.
8. C.J.L. Constantino, tese de doutorado defendida junto ao IFSC/USP (1999).
9. P.A. Antunes, C.J.L. Constantino, R.F. Aroca, *Langmuir*, 17 (2001) 2958.