

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE MONOCRISTAIS DE CELULOSE DISPERSOS EM SISTEMA POLIMÉRICO HIDROFÍLICO

Loizze Munhos Naldi Rafael (PIBIC-CNPq-FA-UEM), Bruna Luíza Pelegrini (Coorientadora) e Marli Miriam de Souza Lima (Orientadora) e-mail: mmslimauem@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências da Saúde/Maringá, PR.

Departamento de Farmácia/ Farmacognosia.

Palavras-chave: Cristais líquidos; xiloglucana; reologia.

Resumo:

A caracterização do comportamento reológico frente ao tempo, temperatura e tensão de cisalhamento contribui para a elucidação do processo de formação de uma rede tridimensional das partículas sólidas (*whiskers*) dispersas em matriz de xiloglucana, fornecendo dados importantes para direcionar o desenvolvimento de filmes dermatológicos. Portanto, este trabalho teve por finalidade o estudo de um sistema polimérico hidrofílico contendo monocristais de celulose dispersos de forma a modular o comportamento reológico do sistema. As dispersões foram preparadas nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de polímero e o estudo reológico foi conduzido em reômetro HAAKE® MAARS II. De acordo com os resultados obtidos, depreende-se que o comportamento reológico da Xiloglucana foi caracterizado como não-Newtoniano, do tipo pseudoplástico, independente da concentração polimérica e tixotrópico. Entretanto, com a adição dos *whiskers* foi observado aumento da viscosidade e estabilidade do sistema demonstrando, assim, um material em potencial para a formação de filmes de aplicação dérmica.

Introdução

Cristais líquidos (CL) apresentam simultaneamente propriedades de líquidos (como desordem, fluidez e tensão superficial) e de cristais (como ordenamento molecular em três dimensões e anisotropia). Quando obtidos a partir das microfibrilas celulósicas, os nanocristais de celulose (NCC ou *whiskers*) destacam-se devido à grande quantidade de biomassa disponível, biocompatibilidade e o baixo custo do processo de obtenção. Ademais, o tratamento dos nanocristais com ácido sulfúrico acarreta na formação de *whiskers* carregados negativamente na superfície, capazes de produzirem

soluções coloidais estáveis, aplicáveis em matrizes hidrofílicas, em decorrência da substituição dos grupos hidroxilas pelo grupo HSO³⁻.

A xiloglucana, por sua vez, é um polissacarídeo natural geralmente encontrado em tecidos cotilêdoneos de diversas espécies, como a *Hymenaea courbaril* (jatobá), nos quais desenvolve função estrutural e de reserva. A principal propriedade deste polissacarídeo nas formulações é a capacidade de formar géis termicamente reversíveis em baixas concentrações. Sendo assim, o presente trabalho tem por finalidade avaliar o comportamento reológico e a potencial aplicação tecnológica de monocristais de celulose dispersos em matriz hidrofílica.

A importância do estudo reológico evidencia-se no processo de investigação e desenvolvimento de um produto, uma vez que possibilita prever o comportamento *in vivo* de um material e caracteriza aspectos tecnológicos, como a facilidade com que o material pode ser despejado de um frasco, a espalhabilidade e aderência sobre a pele (características tixotrópicas), as propriedades intrínsecas e de escoamento durante a produção, o acondicionamento e o armazenamento da formulação. A compreensão adequada do comportamento reológico de materiais semissólidos e biológicos corroboram para a elaboração de correlações úteis sobre a biodisponibilidade e a função dos componentes da formulação, bem como a caracterização da estabilidade físico-química de materiais.

Materiais e métodos

Os monocristais de celulose foram obtidos pela sulfatação da pasta de papel, com temperatura e tempo controlados, até a obtenção de uma suspensão de *whiskers*. Em seguida, foram neutralizados com água destilada e tratados com resina trocadora de íons, sendo, posteriormente, acondicionadas em vidro âmbar à 4 °C. Já a xiloglucana foi obtida a partir de extração aquosa exaustiva das sementes de *H. courbaril* à temperatura ambiente. Posteriormente, o polissacarídeo foi purificado, precipitado seletivamente em etanol absoluto e acetona grau analítico. Uma porção foi destinada à secagem em estufa com temperatura de 25 ± 0,5 °C e a outra foi submetida à liofilização.

Com relação ao sistema polimérico contendo monocristais de celulose dispersos, este foi obtido através da dispersão de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p) de xiloglucana com água destilada onde depois foram dispersos os *whiskers* de celulose nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% (p/p), respectivamente. Por fim, a avaliação reológica foi conduzida em reômetro MAARS II- HAAKE®, com geometria do tipo cone placa (C35/2° ti).

Resultados e Discussão

Foram avaliadas as correlações entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade, a fim de definir o comportamento de fluxo das dispersões de xiloglucana a 0,5, 1,0 e 1,5 % (p/p). Nas curvas de

tensão (τ) e viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), o comportamento reológico foi classificado como não-Newtoniano, do tipo pseudoplástico, independente da concentração polimérica. Este comportamento evidenciou-se à medida que a taxa de cisalhamento aumentou, valores de tensão e cisalhamento diminuíram (SCHRAMM, 2006). Esta característica complexa de não linearidade entre a taxa e a tensão de cisalhamento foi atribuída às interações entre cadeias poliméricas entrelaçadas do sistema. Quando estáticos, os polímeros apresentam uma ordem interna regular, e portanto, resistência interna ao fluxo – determinando alta viscosidade. Todavia, com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas e as cadeias poliméricas orientam-se em direção ao fluxo. Este alinhamento das moléculas traduziu-se na facilidade de escoamento do material, e por conseguinte, redução da viscosidade. Observou-se ainda que a viscosidade (η) divergiu para o infinito, quando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Consequentemente, o perfil da curva $\tau(\dot{\gamma})$ tendeu a um valor infinito, denominado valor de cedência – característico de comportamentos plástico ou pseudoplástico. Este valor, também chamado de limite de escoamento, corresponde à força necessária que deva ser aplicada para que um fluido inicie seu escoamento.

Nas medidas de estruturação e reestruturação das dispersões poliméricas em função do tempo, foi observado comportamento tixotrópico, com pequena área de histerese, cuja viscosidade foi reduzida, com taxa de cisalhamento constante. Sabe-se que quando um sistema é submetido a altas taxas de deformação ($\dot{\gamma}$), ocorre desestruturação no sistema, que começa a fluir. Quando a taxa de cisalhamento diminui progressivamente até sua retirada, o produto deve apresentar a capacidade de reestruturar-se e retornar a sua organização inicial. Este tipo de comportamento pode ser explicado pela formação de uma rede tridimensional em função da sobreposição das cadeias de xiloglucana, apresentando estrutura de gel reversível, quando mantido em repouso por um período de tempo. Portanto, a xiloglucana pode ser considerada um polímero promissor para o desenvolvimento de novas formulações estáveis.

Para análise do comportamento reológico do polieletrólito (nanocristais de celulose) inserido na matriz de xiloglucana, considerou-se seu comportamento de cristal líquido, caracterizado pelo rápido decréscimo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, correspondente à organização dos *whiskers* numa dada direção (DE SOUZA LIMA; BORSALI, 2004). As curvas reológicas dos sistemas hidrofílicos constituídos pelo polímero xiloglucana e pelos monocristais demonstraram que a adição de *whiskers* contribuíram para o aumento da viscosidade. Este aumento foi justificado pela rigidez das cadeias dos polieletrólitos, capaz de estabelecer certa distância entre as partículas quando dispersas nas cadeias poliméricas, provocando um provável aumento no raio hidrodinâmico da conformação enovelada da mesma, e um espaço, que é preenchido pelas moléculas de água presentes no meio. Observou-se também que, quanto maior a concentração destes polieletrólitos, maior a viscosidade do sistema,

em função da maior densidade de cargas e estrutura do tipo *rod-like* dos *whiskers*, que contribuíram para um aumento ainda maior do raio hidrodinâmico da mistura hidrofílica.

Conclusões

Diante os ensaios reológicos desenvolvidos para o sistema polimérico constituído apenas por xiloglucana, observou-se grande potencial tecnológico para o desenvolvimento de produtos farmacêuticos, em razão da estabilidade da estrutura tixotrópica, gel reversível, aliado à facilidade de aplicação tópica, característica de fluidos pseudoplásticos. Outrossim, a adição de nanocristais de celulose às matrizes hidrofílicas corroborou para o aumento de viscosidade dos sistemas e maior estabilidade dos mesmos, evidenciando materiais potenciais para a formação de filmes de aplicação dérmica.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-CNPq-FA-UEM) e a organização do evento XXVI EAIC.

Referências

BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.

De SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004

GRAY, G. W.; WINSOR, P.A. **Liquid crystals & plastic crystals. Editors**, v.1, 1974. (GRAY, G. W.; WINSOR, P.A. Liquid crystals & plastic crystals. New York: Ellis Horwood Limited, v.1, 1889.)

LIMA, M. M. S. **Polissacarídeos Nativos e Modificados das Sementes de *Hymenaea courbaril***. Dissertação (Mestrado). 1997. 126f. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1997.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber, 2006.