

AVALIAÇÃO REOLÓGICA DA CELULOSE DE EUCALIPTO EM PÓ REIDRATADA

Maraysa Rodrigues Furtado¹; Virgínia Martins da Matta²; Carlos Wanderlei Piler de Carvalho²; Luiz Fernando Menezes da Silva²; Washington Luiz Esteves Magalhães³; Renata Valeriano Tonon²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro; ²Embrapa Agroindústria de Alimentos; ³Embrapa Florestas; maraysafurtado@hotmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

A celulose é um polímero de grande importância tecnológica, devido à sua ampla aplicabilidade e funcionalidade. A partir dela é possível produzir nanocelulose fibrilada, que apresenta diversas vantagens quando comparada aos demais tipos de celulose produzidos. A nanocelulose fibrilada de eucalipto foi desidratada em *spray dryer*, obtendo-se um pó contendo fibras e alguns aglomerados. Com o objetivo de avaliar a possível utilização da celulose seca, o material em pó foi reidratado e homogeneizado em diferentes condições e os fluidos obtidos foram submetidos à análise reológica. Observou-se que a homogeneização por 5 min a 15000 rpm foi a condição de processo mais adequada para a reidratação da celulose, pois permitiu a obtenção de uma solução estável por um período superior a 10 dias e de maior viscosidade, quando comparada às demais. Com o ensaio reológico pôde-se observar que as soluções obtidas apresentaram características de fluido pseudoplástico, sendo o modelo Herschel-Bulkley o que melhor descreveu o comportamento das mesmas.

Palavras-chave: Nanocelulose; *Spray dryer*; Morfologia de partículas; Reologia.

EVALUATION OF THE REHYDRATING OF AN EUCALYPTUS NANOCELLULOSE POWDER

Abstract

Cellulose is a polymer of great technological importance due to its wide applicability and functionality. Fibrillated nanocellulose could be obtained from cellulose, presenting several advantages when compared to other types of cellulose pulp produced. The eucalyptus nanofibrillated cellulose was dehydrated in *spray dryer*, obtaining a powder containing fibers and some agglomerates. In order to simulate the use of fibrillated cellulose, the powdered material was rehydrated in distilled water at different homogenization rates and the obtained solutions were submitted to rheological analysis. It was observed that homogenization for 5 min at 15000 rpm was the most suitable condition for the rehydration of the cellulose, since it allowed to obtain a stable solution for a period higher than 10 days and with a higher viscosity, when compared to the others. The rheological data showed that the solutions presented characteristics of pseudoplastic fluid, being the Herschel-Bulkley model the one that best described their behavior.

Keywords: Nanocellulose; *Spray-drying*; Particle morphology; Rheology.

1 INTRODUÇÃO

A celulose (C₆H₁₀O₅) é um dos biopolímeros de maior importância devido à sua disponibilidade, biocompatibilidade, degradabilidade biológica e sustentabilidade (CHEN et al., 2011), sendo encontrada como componente estrutural em plantas, algas, fungos, bactérias, animais marinhos, animais invertebrados e protozoários (HABIBI, LUCIA & ROJAS, 2010). É constituída por longas cadeias poliméricas, lineares, planas e de alta massa molecular, formadas por 10000 a 15000 unidades D-anidroglicopirranose unidas por ligações glicosídicas β (1-4) (GÓMEZ et al., 2016; ABDUL KHALIL et al., 2014).

Quando o material celulósico apresenta pelo menos uma dimensão em escala nanométrica é chamado de nanocelulose. De acordo com a morfologia, funções e métodos de obtenção, fonte

celulósica e condições de processamento, as nanoceluloses podem ser classificadas em nanofibriladas, nanocristalinas e celulosas bacterianas (CHEN et al. 2011). Possuem baixa expansão térmica e boas propriedades mecânicas e óticas, alta resistência e rigidez, e baixa massa (BELBEKHOUCHE et al., 2011). A vantagem de se utilizar celulose nanofibrilada, comparada às demais formas de celulose, está relacionada à sua alta biodegradabilidade, menor massa, renovabilidade, menor custo de obtenção, maior rigidez e força (DUFRESNE, 2010).

A secagem por aspersão em *spray dryer* possibilita aumentar a vida útil de nanoceluloses pela redução da atividade de água. Porém, por a celulose ser altamente hidrofílica e se aglomerar facilmente, há necessidade de aplicação de condições adequadas de secagem a fim de garantir a manutenção das propriedades químicas e físicas das nanofibrilas (PENG, HAN & GARDNER, 2012), para que, posteriormente, o uso do produto desidratado seja eficaz em soluções alimentícias, farmacêuticas e demais áreas. A fim de que a secagem do produto seja viável, o pó, quando reidratado, deve apresentar características reológicas e físicas adequadas como molhabilidade, estabilidade e coesão ou dispersabilidade. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a morfologia da celulose fibrilada, obtida por *spray dryer*, e verificar a influência da velocidade de homogeneização sobre a reologia e estabilidade da solução reidratada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção do pó de celulose

A celulose nanofibrilada foi obtida a partir da purificação da madeira de eucalipto por processos químicos seguido de tratamento mecânico para obtenção de nanofibrilas. O gel branqueado de celulose, contendo inicialmente 3% de sólidos, foi diluído com água (1:1) e desidratado em *spray dryer* (Niro Atomizer, Soborg, Dinamarca) utilizando temperatura de entrada de 140 °C e de saída de 85 °C.

2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da celulose em pó foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura TM3000 (Hitachi, Tóquio, Japão) utilizando aumento de 100, 500 e 1500 vezes.

2.3. Estabilidade do pó reidratado

A celulose fibrilada foi reidratada em água destilada na concentração de 3 % (p/v) e homogeneizada em Ultra-Turrax T25 Digital (T25D51, IKA, Staufen, Alemanha) utilizando velocidades de 5000, 10000 e 15000 rpm por 3 e 5 minutos. As suspensões obtidas permaneceram em repouso à temperatura ambiente durante 24 horas, determinando-se o volume decantado. O tempo de homogeneização que forneceu maior estabilidade à suspensão foi o utilizado para obtenção das amostras submetidas às análises reológicas.

2.4. Ensaio reológico

Para a caracterização da suspensão obtida após a reidratação da celulose, foi realizado um estudo reológico em reômetro oscilatório MARS II (Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha) com geometria lisa placa-placa de 60 mm de diâmetro a 25 °C (PP60Ti), operando com controlador Peltier, *gap* de 1 mm e taxa de cisalhamento que variou de 0,0001 a 200 s⁻¹ por 120 s. Foram avaliados o tipo de fluido e a viscosidade aparente em função da taxa de deformação, além dos modelos matemáticos que melhor descrevem o comportamento das soluções.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados o gel de nanocelulose original e o pó obtido (Figura 1b) após a secagem em *spray dryer*.

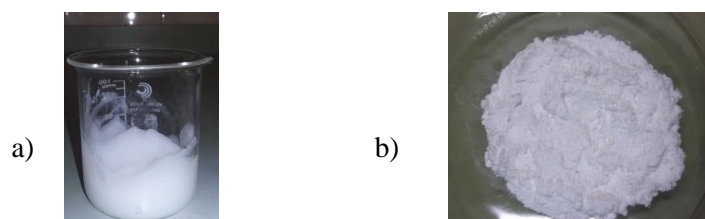


Figura 1. Celulose de eucalipto. a) Gel de nanocelulose b) Pó obtido pela secagem em *spray dryer*

A morfologia das partículas está apresentada na Figura 2. As imagens obtidas mostraram que a nanocelulose ao ser desidratada em *spray dryer* apresenta-se como fibrilas em forma de agulha em escala micro (Figura 2b), ou seja, houve alteração de escala nano para micro e isto pode ser explicado devido à aglomeração das fibras durante o processo de secagem. Peng, Han & Gardner (2012) também observaram a mesma morfologia e alteração de escala, e ao compararem diferentes métodos de secagem os autores afirmam que mesmo com a obtenção de microfibrilas a desidratação por *spray dryer* é a mais eficaz pois promove a formação de partículas em tamanhos menores quando comparado aos demais métodos, como à liofilização e secagem convencional.

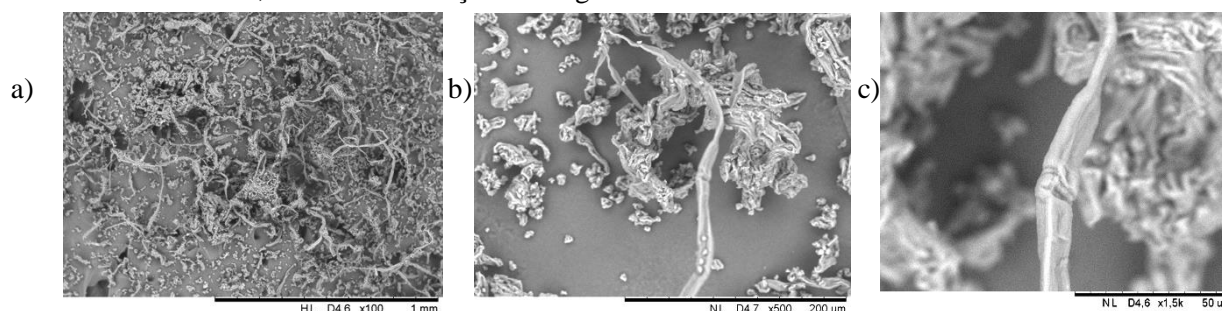


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da celulose fibrilada de eucalipto desidratada em *spray dryer*. Imagem obtida no aumento de (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x.

Quanto à estabilidade das soluções reidratadas, observou-se que esta foi influenciada pela velocidade e pelo tempo de homogeneização do produto. Acredita-se que a diferença na estabilidade das suspensões preparadas ocorreu principalmente devido à variação de temperatura observada durante a homogeneização. Independentemente da velocidade de homogeneização, com o tempo de 3 minutos todas as soluções apresentaram separação de fase, enquanto que com o tempo de 5 minutos, a solução homogeneizada a 15000 rpm apresentou-se estável, sem separação de fase, por um período superior a 10 dias. As temperaturas antes e após a homogeneização e o volume decantado das soluções de celulose reidratadas após 24 horas de repouso à temperatura ambiente, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Variação da temperatura durante a homogeneização e volume decantado das soluções de celulose reidratadas após 24 h de repouso à temperatura ambiente

Velocidade (rpm)	3 min			5 min		
	Temperatura inicial (° C)	Temperatura final (° C)	Volume decantado após 24 h (mL)	Temperatura inicial (° C)	Temperatura final (° C)	Volume decantado após 24 h (mL)
5000	25	28	11	25	29	10
10000	25	32	8,5	25	44	2,75
15000	25	39	5,5	25	61,5	0

Foi observada uma variação de temperatura superior a 30 °C quando a solução foi homogeneizada por maior tempo (5 minutos) e com maior velocidade (15000 rpm). Acredita-se que este aumento foi o responsável pela formação do gel, que se manteve mais estável. Com o aumento de temperatura também foi percebida, visualmente, alteração na coloração da solução reidratada a 15000 rpm que, em ambos períodos de tempo (3 e 5 minutos), apresentou escurecimento.

No ensaio reológico foi possível observar que a viscosidade das amostras diminuiu com o aumento da taxa de deformação ($n < 1$), sugerindo que os fluidos possuem comportamento característico de fluidos não newtonianos, podendo ser classificados como pseudoplástico. Além disso, para uma determinada taxa de deformação e tempo variável, a tensão de cisalhamento se mantém, sugerindo que o comportamento dos fluidos é independente do tempo.

Os valores de viscosidade aparente das três soluções para uma taxa de deformação de 100 s⁻¹, característica de processos de mistura, estão apresentados na Tabela 2, onde se pode observar que quanto maior a velocidade de homogeneização da solução de celulose (durante 5 minutos), maior a viscosidade do fluido. As soluções apresentaram comportamentos semelhantes independente da velocidade de homogeneização, apresentando um aumento da tensão de cisalhamento a partir uma

determinada taxa de deformação, como mostrado na Figura 3. Pela avaliação do coeficiente de determinação, pôde-se concluir que o modelo Herschel-Bulkley, representado pela equação 1, onde K' é o coeficiente de consistência, n é o índice de comportamento do escoamento e τ_0 é a tensão limite de escoamento, foi o mais adequado para descrever o comportamento dos fluidos homogeneizados a 5000, 10000 e 15000 rpm submetidos a taxas de deformação na faixa de 0,001 a 200 s^{-1} .

$$\tau = k' (\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 2. Viscosidade aparente a 100 s^{-1} das soluções de celulose reidratadas obtidas em diferentes velocidades de homogeneização durante 5 minutos

Velocidade (rpm)	Viscosidade aparente (Pas)
5000	8,57 ± 0,80
10000	22,43 ± 6,97
15000	90,32 ± 11,72

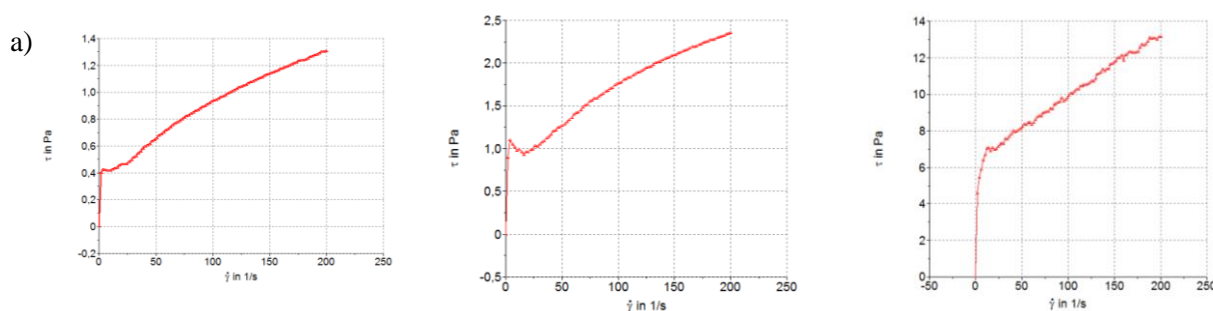


Figura 3. Comportamento reológico (tensão de cisalhamento X taxa de deformação) das soluções de celulose reidratadas a 5000 (a), 10000 (b) e 15000 rpm (c)

4 CONCLUSÕES

As imagens obtidas por microscopia eletrônica mostraram que a nanocelulose fibrilada de eucalipto após desidratada apresenta estruturas com presença de aglomerados e fibras em escala micro. Quando este material, desidratado em *spray dryer*, é reconstituído, a velocidade de homogeneização é importante para obter uma solução estável, sem separação de fase. A velocidade que proporcionou uma melhor estabilidade da emulsão e maior viscosidade do fluido foi 15000 rpm. Considerando as características reológicas, observou-se que independentemente da velocidade de homogeneização, a solução possui características de fluido não newtoniano, do tipo pseudoplástico, sendo o modelo Herschel-Bulkley o mais adequado para descrever seu comportamento.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H.P.S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649– 665. 2014.
- BELBEKHOUCHE, S., et al. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1740–1748. 2011.
- CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1804–1811. 2011.
- DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Macromolecules*, 15, 4111–4128. 2010.
- GÓMEZ, H. C. et al. Vegetable nanocellulose in food science: A review, *Food Hydrocolloids*, 57, 178-186. 2016.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500. 2010.
- PENG, Y; HAN, Y.; GARDNER, D. J. Spray-drying cellulose nanofibrils: effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. *Wood and Fiber Science*, 44, 448-461. 2012.