

Avaliação de parâmetros na determinação de cristalinidade em celulose empregando espectroscopia terahertz

Francisco Senna Vieira^{1*} (PG), Celio Pasquini¹ (PQ).

*francisco.vieira@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Cidade Universitária, 13083-970, Campinas/SP – Brasil.

Palavras Chave: Índice de cristalinidade, Espectroscopia terahertz, celulose microcristalina, recristalização da celulose, difração de raio-x.

Introdução

O índice de cristalinidade (CI) é um parâmetro essencial no controle de qualidade de celulose microcristalina – um material empregado principalmente como excipiente em fármacos. A cristalinidade influencia a compressibilidade, o intumescimento e, acima de tudo, a cinética de dissolução dos comprimidos¹.

Dentre os métodos mais comuns para determinar o CI da celulose, destacam-se a difração de raio-x (DRX) e a ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C RMN) – mas somente o DRX acessa diretamente a cristalinidade do material². Nesse sentido, a espectroscopia terahertz no domínio do tempo (THz-DT) emerge como uma alternativa eficiente para a determinação de CI, visto que as bandas situadas nessa região do espectro refletem fenômenos associados a interações intermoleculares.

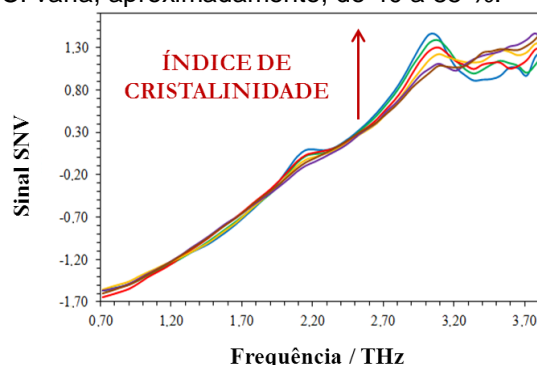
Neste trabalho, é demonstrada a capacidade espectroscopia THz-DT para a determinação de CI em amostras de celulose. Além disso, uma série de parâmetros experimentais relevantes foi avaliada: homogeneidade das pastilhas, tamanho de partícula, distância focal na amostra e umidade do ar durante a medida. Ensaios de recristalização da celulose também foram realizados, sendo as amostras medidas em ambas as técnicas. Os valores de referência para CI foram obtidos por DRX, sendo a comparação realizada tanto de forma multivariada (regressão por mínimos quadrados parciais – PLS) quanto univariada.

Para obter amostras de celulose com diferentes cristalinidades, o material foi submetido a processos de moagem em moinho de bolas, por vários intervalos de tempo. Após a moagem, pastilhas contendo 15 % (m/m) de celulose dispersas em teflon foram preparadas, e os espectros THz foram obtidos empregando um espectrômetro que opera segundo o princípio *High Speed Asynchronous Optical Sampling*³ (HASSP). A recristalização da celulose foi efetuada por meio da adição de água às amostras moídas, com posterior secagem a 40 °C em estufa.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros THz obtidos após pré-tratamento com *Standard Normal Variate* (SNV). Ambas as calibrações avaliadas forneceram correlações significativas com CI, sendo melhores os resultados obtidos medindo as amostras fora do foco (RMSEP_{PLS} = 4.5, RMSEP_{uni} = 5.7). Além disso, nenhuma correlação foi observada entre o tamanho de partícula e as características espectrais observadas. Amostras recristalizadas com diversas granulometrias e mesma cristalinidade não apresentaram espectros significativamente diferentes.

Figura 1. Espectros THz de amostras de celulose com diferentes cristalinidades. De baixo para cima, CI varia, aproximadamente, de 40 a 85 %.



Conclusões

A espectroscopia THz mostrou ser uma técnica promissora na determinação de cristalinidade da celulose, apresentando características semelhantes a DRX. Futuramente, é possível que ela dispense o uso da DRX como técnica de referência, pelo fato de medir diretamente a cristalinidade do material.

Agradecimentos

FAPESP (proc. nº 2013/00502-6 e nº 2011/13777-8), INCTAA.

¹ Suzuki, T. e Nakagami, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1999**, *47*, 225.

² Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. A.; Parilla, P. A. e Johnson, D. K. *Biotechnol. Biofuel* **2010**, *3*, 10.

³ Bartels, A.; Thoma, A.; Janke, C.; Dekorsy, T.; Dreyhaupt, A.; Winnerl, S.; Helm, M. *Opt. Express* **2006**, *14*, 430.