

A CELULOSE MICROCRISTALINA NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

A celulose microcristalina é uma forma da celulose em que a parede celular das fibras das plantas foram fisicamente fragmentadas. Possui várias aplicações na indústria alimentícia, pois age como controlador de viscosidade, modificador de textura, estabilizador de suspensão, desengordurante, inibidor na formação de cristais de gelo, estabilizador de formas, absorvente de água, agente não adesivo, emulsificador, etc.



INTRODUÇÃO

A celulose microcristalina (CMC) é preparada a partir da celulose natural, após purificação. A hidrólise sob condições controladas libera os microcristais celulósicos estáveis, os quais são compostos de feixes firmes de cadeias de celulose em um arranjo linear rígido.

Por mais de trinta anos, a CMC tem sido amplamente utilizada como um aditivo para fármacos, alimentos, cosméticos, uso industrial em geral, etc., porém, recentemente sua aplicação como fibra dietética tem chamado atenção na área da indústria alimentícia. Possui uma série de propriedades únicas, como um insolúvel aquoso, partícula em forma de haste, o que

tem explicado sua ampla aplicabilidade, especialmente no campo dos alimentos.

A CMC é preparada por hidrólise ácida a partir da polpa de madeira altamente purificada sob condições controladas. No primeiro estágio, a polpa é tratada com uma solução mineral ácida diluída em meio aquoso. Durante a hidrólise, as moléculas ácidas penetram nas regiões amorfas e decompõem as ligações β -1,4 entre as unidades de glicopiranoses celulósicas. A glicose e os oligossacarídeos celulósicos hidrossolúveis resultantes são removidos por uma lavagem e filtração subsequentes. A massa úmida remanescente contém apenas regiões cristalinas puras de celulose natural.

A celulose microcristalina para uso alimentício é comercializada em pó, na forma coloidal, e em pasta.

A CMC em pó consiste em uma massa úmida, refinada, que misturada com água resulta em uma pasta, a qual é neutralizada. As partículas secas têm alta fluidez e uma elevada porosidade, visto que são um agregado de muitos materiais ligados, compostos por partículas de CMC primária, as quais são unidas fortemente por pontes de hidrogênio, o que impede a sua liberação de maneira individual.

Para obtenção da CMC coloidal e em pasta, a celulose hidrolisada é quebrada em pequenos fragmentos, que são cisalhados para liberar as microfibrilas celulósicas e os cristallitos agregados (partículas de CMC primária). Este processo é chamado de atrito. Conforme a distribuição entre as microfibrilas e as partículas cristallitos obtém-se a funcionalidade desejada.

A concentração de CMC é então ajustada para se produzir a celulose microcristalina tipo pasta. Na secagem da celulose atritada formam-se cadeias intermoleculares de hidrogênio entre as superfícies das partículas de CMC primária adjacentes, que não são facilmente reidratadas. A fim de dar uma capa-

cidade de dispersão para as partículas secas de CMC, uma superfície da partícula CMC primária é revestida com hidrocolóides.

A CMC tipo coloidal é uma mistura coprocessada de CMC e hidrocolóides, derivados hidrossolúveis de celulose ou polissacarídeos hidrossolúveis, como carboximetilcelulose sódica, goma xantana e goma karaya.

Os hidrocolóides agem como uma barreira dispersante para as partículas adjacentes de CMC, evitando a reagregação durante o processo de secagem. Desta forma, as partículas primárias podem ser uniformemente redispersadas na água quando as CMCs tipo coloidais são colocadas em água com cisalhamento adequado.

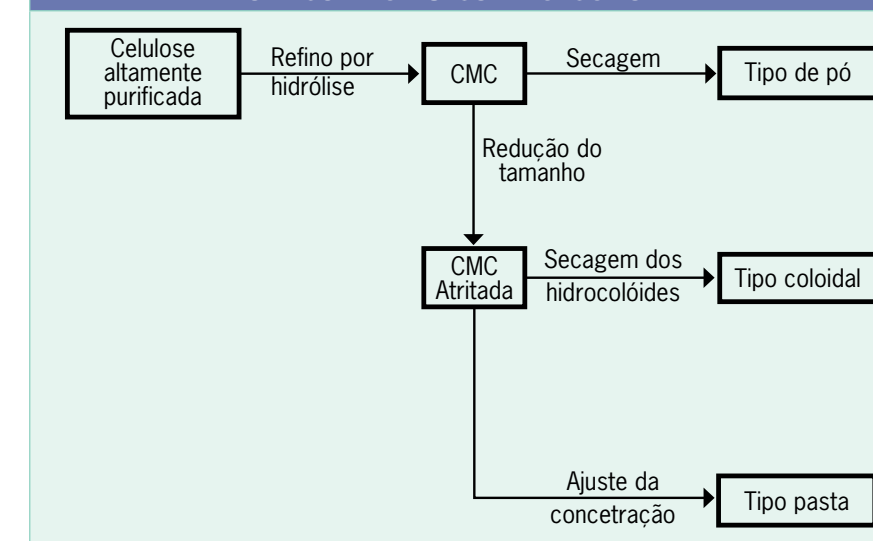
A Figura 1 mostra o processo de manufatura dos três tipos de CMC.

moleculares de celulose chamadas microfibrilas. Na parede secundária de madeira, as cadeias de celulose formam microfibrilas com 5nm a 10nm de espessura. Essa espessura pode corresponder à de um conjunto formado por dezenas a centenas de cadeias de celulose. Dentro dos conjuntos, existem regiões cristalinas e amorfas nas microfibrilas.

A celulose nativa nos vegetais superiores mostra o seguinte padrão de difração de celulose I aos raios-X: três picos distintos correspondendo a (110), (110) e (200). Os planos são observados nos ângulos de difração $2\theta = 14,8^\circ, 16,3^\circ$ e $22,6^\circ$, respectivamente.

A maioria dos vegetais sintetiza biologicamente moléculas de celulose na construção da parede celular. Em madeiras macias, a celulose responde por cerca de 50% do peso.

FIGURA 1 - PROCESSO DE MANUFATURA DOS TRÊS TIPOS DE CELULOSE MICROCRISTALINA



ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Uma molécula de celulose tem um arranjo linear de unidades de D-glicose conectadas por ligação β -1,4: $[C_6H_{10}O_5]_n$ e possui muitos grupos hidroxílicos disponíveis para participarem no encadeamento de hidrogênio entre as cadeias moleculares de celulose adjacente.

As fortes ligações de hidrogênio produzem um conjunto de cadeias

O grau de polimerização (DP) da celulose nativa depende da sua origem, atingindo 8.000 em madeira natural. Já em polpa de madeira, o DP da celulose é menor, com variações entre 1.000 e 1.500.

Quando a celulose é hidrolisada com ácido mineral, a região amorfa é removida como oligossacarídeos celulósicos hidrossolúveis e glicose.

No estágio inicial da hidrólise, o DP diminui drasticamente, mas

se aproxima de um valor constante, o que é conhecido como *levelling-off* DP. No caso de utilização de polpa de madeira como um precursor de celulose microcristalina, o *levelling-off* DP varia entre 200 e 300. Neste sentido, um elemento de celulose microcristalina seria um fragmento de microfibrila celulósica (aproximadamente, 5nm de espessura), cujo comprimento é igual ao do peso molecular *levelling-off* (aproximadamente, 100 a 150nm). Na verdade, todos os elementos se unem com fortes ligações de hidrogênio, construindo agregados cristalitos muito maiores (partículas de CMC primária).

Estudos sobre as dispersões aquosas de CMC utilizando espalhamento neutrônico de ângulo reduzido, demonstraram que os perfis de espalhamento mostraram uma estrutura fractal com uma dimensão de 2.2. O tamanho mínimo da estrutura fractal foi de aproximadamente 6nm. O comprimento do elemento acima mencionado é muito maior do que o mínimo tamanho da estrutura fractal (6nm) e também que a espessura do elemento, combinando muito bem com o tamanho mínimo da estrutura fractal na celulose microcristalina.

É fundamentalmente útil ter-se uma imagem da estrutura fractal para se compreender as partículas de CMC.

Durante a hidrólise, a região cristalina da celulose aumenta, por isso a cristalinidade da CMC torna-se maior que a da celulose na polpa de madeira. É de se notar que o grau de cristalinidade da CMC não é de 100%, mas entre 70% a 80% ao se usar a difração por raios-X. Este fato é consistentemente explicado ao se considerar o tamanho de uma microfibrila, o número de moléculas de celulose que compõem a microfibrila e o efeito superficial na cristalinidade. Se a espessura de uma microfibrila é 5nm, a espessura da cadeia molecular de celulose é 0,5nm e a secção cruzada de uma microfibrila é um quadrado: a microfibrila consiste em

100 moléculas de celulose. Mesmo que estas 100 cadeias de celulose formem fortes ligações de hidrogênio entre elas, criando um cristal de celulose completo na microfibrila, 36 moléculas de celulose existentes na camada superficial da microfibrila não podem fazer ligações fortes de hidrogênio com as moléculas de celulose na camada superficial de uma microfibrila adjacente. Assim, 36% das moléculas de celulose na microfibrila na região cristalina não participam inteiramente na confecção do cristal de celulose. Portanto, se a espessura da microfibrila é 5nm, o grau de cristalinidade não seria de 100% e também seria maior do que 64%. Se a espessura da microfibrila é 10nm, o grau de cristalinidade seria maior do que 81%.

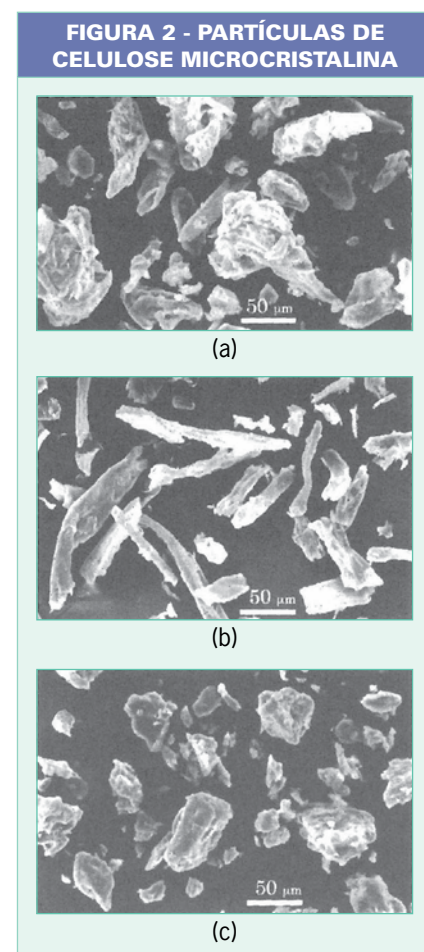
A celulose microcristalina tipo pó possui excelentes propriedades como agente ligante para compressão direta de tabletes.

Como se pode observar na Figura 2 (a) e (b), a celulose microcristalina é composta de partículas agregadas de CMC com formato único, de bastões irregulares; quando comprimida bruscamente, resulta em um tablete duro, com uma superfície plana e vítrea sob baixa pressão, devido ao emaranhamento das partículas.

Como as partículas de CMC agregadas têm uma elevada porosidade, o seu peso específico aparente é menor do que o peso específico real da própria celulose microcristalina. Possui excelentes propriedades de absorção e retenção de água, óleo e de outros materiais úteis. Portanto, pode ser usada para produção de agentes aromáticos e outros de base oleosa.

No caso de queijo em pó, há a difusão do óleo no queijo, migrando para a superfície do pó gradualmente, o que causa adesão do pó de queijo. A CMC pode reter o óleo e prevenir a adesão.

A celulose microcristalina também possui excelente capacidade de hidrorretenção, o que permite a fabricação de produtos pastosos em



uma ampla faixa de conteúdo de água, podendo, também, melhorar a fluidez da dilatância fluida. Além disso, apresenta uma função no ligante, que é a prevenção à adesão entre os pós adjacentes de drogas, a fim de se obter grânulos ou esferas rígidas com uma distribuição uniforme do tamanho de forma eficiente. Pode ser utilizada como um agente adjuvante em granulação por leito fluidizado, por tamboreamento, etc.

Já na celulose microcristalina tipo coloidal, as partículas de CMC primária são partículas agregadas de celulose microcristalina (partículas de CMC secundária), cuja superfície é coberta com polímeros hidrossolúveis. Quando se adiciona água às CMCs tipo coloidal com agitação adequada, estes polímeros dilatam e misturam facilmente, as partículas agregadas de MCC secundária são desintegradas nas partículas pri-

márias. Essas inúmeras partículas de CMC primária desempenham um papel importante na realização de várias funções excelentes em sua dispersão aquosa.

As partículas de CMC primária movem-se aleatoriamente conforme o movimento de Brown, repelindo-se umas às outras devido a sua carga elétrica na dispersão aquosa. Acima de uma concentração crítica, formam, gradualmente, uma estrutura de rede tridimensional, o que pode suspender as finas partículas sólidas, formando suspensões estáveis sem sinérese ou sedimentação.

As suspensões aquosas das partículas de CMC apresentam uma das mais incomuns e úteis características como um estabilizante de viscosidade sobre uma ampla faixa de temperaturas. A viscosidade aumenta com uma elevação na temperatura na faixa entre 20°C e 60°C e mantém praticamente o mesmo valor em 60°C na faixa de temperaturas superiores.

Estudos sobre as propriedades de viscosidade dinâmicas das suspensões aquosas de partículas de CMC, esclareceram que a contribuição entrópica do módulo de armazenamento seria positivo para temperaturas entre 5°C e 70°C, bem como aumentaria com a elevação da temperatura. Concluiu-se que estes dados sugerem a formação de uma rede tênue na dispersão, a qual se torna mais sólida em temperatura mais elevada.

De acordo com o mesmo princípio, a rede tridimensional das partículas de CMC proporciona uma estabilidade térmica em um sistema CMC/hidrocolóides hidrossolúveis.

Sendo assim, a viscosidade da suspensão é quase constante, ou levemente reduzida, em um intervalo de alta temperatura embora a viscosidade

fosse drasticamente reduzida em condições de alta temperatura se a CMC fosse omitida.

O gel contendo CMC se decompõe facilmente no cisalhamento, mas logo após a remoção do corte ele se recompõe com mínima perda na viscosidade. Quando as partículas de CMC em uma solução dispersa são submetidas a uma tensão de cisalhamento maior do que um valor produtivo, a estrutura de rede tridimensional se desfaz. Uma partícula de CMC em forma de bastão é orientada para a direção de corte, porque esta posição da partícula torna a tensão menor na área de cisalhamento. Quando a tensão é removida, as partículas de CMC arranjam-se aleatoriamente outra vez e formam uma estrutura tridimensional num breve espaço de tempo.

As suspensões de CMC exibem uma tixotropia (designação dada à alteração da viscosidade por ação mecânica em fluidos com consistência de gel ou colóides). Não se observa qualquer histerese a 0,5% em peso. Em 1,0% em peso, a rede de celulose é relativamente grosseira, mas toda a suspensão é coberta com a rede e o comportamento tixotrópico começa a aparecer. Com um aumento na concentração de CMC, a rede cresce rapidamente, tornando-se mais es-

pessa e a suspensão mostra uma elevada tensão e uma tixotropia notável. Os valores produtivos da suspensão de CMC foram observados acima de 1,0% em peso.

A celulose microcristalina é uma partícula rígida insolúvel em água. Portanto, comparada a outras gomas hidrossolúveis, a estrutura de rede CMC apresenta menor viscosidade (por exemplo, a viscosidade da dispersão aquosa de CMC-Na 1,0% em peso está na ordem de 10^2 a 10^3 mPas, enquanto que a da dispersão aquosa de CMC é de aproximadamente 10mPas). Isto proporciona uma textura refrescante e inodora, indicando sua utilização como redutora de textura em diversos alimentos e bebidas. Substitui gomas solúveis sem dar uma textura pastosa, fornecendo uma excelente opacidade a alimentos e uma aparência branca leitosa brilhante a alimentos gelatinosos.

A estrutura de rede tridimensional das partículas de CMC pode reter uma considerável quantidade de água, prevenindo a sinérese induzida por choque térmico e mudança de pressão. As partículas de CMC fornecem um corpo único e textura para alimentos em massas, melhorando a forma de retenção dos alimentos.



Celulose Microcristalina

APLICAÇÕES DA CMC NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A celulose microcristalina é listada como ingrediente nas principais organizações mundiais que regulam e/ou controlam a produção e o consumo de alimentos, não havendo qualquer restrição relativa a toxicidade, bem como indicação de consumo diário.

As principais funções da celulose microcristalina são estabilizar es-

das, produtos cárneos, flavorizantes, filmes, frituras, sopas e alimentos estruturados.

A celulose microcristalina é não calórica e pode substituir 100% da gordura em molhos para salada, produtos lácteos e sobremesas. Todos os ingredientes deste produto são GRAS de acordo com o regulamento da FDA. A habilidade deste produto em agir como estabilizante é particularmente útil para aplicações em

é utilizada para substituir a manteiga de cacau em coberturas de chocolate. Uma vez na boca, a transição da gordura do estado sólido ao líquido promove liquefação, liberando o sabor e proporcionando lubrificação e sensação tátil bucal agradável. É necessário substituir a gordura da fase contínua sem afetar a performance da cobertura. Os ingredientes da cobertura são dispersos em uma solução saturada de açúcar contendo

celulose microcristalina. As propriedades do sistema açúcar-celulose microcristalina reproduzem as propriedades da gordura.

A celulose microcristalina pode ser encontrada sob várias apresentações, dependendo do tamanho das partículas, grau de substituição, viscosidade e características de hidratação. Soluções de CMC apresentam pseudoplasticidade. A viscosidade das soluções diminui com o aumento da temperatura e são estáveis na faixa de pH de 3 a 11. É utilizada como espessante, estabi-



pumas e emulsões, substituir óleos e gorduras, melhorar a adesão em molhos, controlar a cristalização, sinérese e viscosidade e, devido a suas propriedades tixotrópicas, manter partículas em suspensão e formar géis termoestáveis.

Atualmente, uma das principais aplicações da celulose microcristalina é como substituto de gordura. A capacidade de hidrorretenção e a propriedade tixotrópica das dispersões de CMC fornecem propriedades reológicas e de textura com aparência similar à dos alimentos que contêm óleo ou gordura.

As principais aplicações como substitutos de gorduras incluem produtos de panificação, molhos, coberturas e glacês, sobremesas gela-

formulações de baixo conteúdo de gorduras.

Os principais usos da celulose microcristalina incluem queijos, molhos, temperos para saladas, sobremesas geladas e produtos lácteos. Associada a carragena, é empregada na formulação de queijos com baixo teor de gorduras (queijos Cheddar com 11% de gordura). A carragena interfere na associação caseína-caseína no coalho, produzindo textura macia e aumentando a deformação. O excesso de carragena afeta adversamente a formação do coalho. As partículas de celulose microcristalina são enredadas no coalho para atuar como barreira física, amaciando-o, à semelhança dos glóbulos de gordura.

A celulose microcristalina também

lizante e em produtos com baixo teor de gorduras como agente de corpo.

Os substitutos conferem polaridade à molécula de celulose, melhoram sua capacidade de hidratação e são responsáveis por suas propriedades de superfície. Essa polaridade na molécula promove a redução da tensão interfacial entre a água e outras fases. Isso permite a formação de filmes fortes, que retém o gás carbônico, confere textura cremosa similar à dos lipídios e contribui para o aumento de volume durante o processo de assar.

A celulose microcristalina não é digerida por humanos, sendo, portanto, útil na redução do conteúdo efetivo de calorias de alimentos. Além disso, também pode ser utilizada como uma fonte de fibra dietética insolúvel.