

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO

TÍTULO: Estudo do Comportamento da Viscosidade de
Sistemas de Carboximetilcelulose de Sódio e
Diferentes Componentes nos produtos para indústria
alimentícia

Orientadora: Adriana Ferla de Oliveira
Orientada: Daniele Fernanda Juvêncio Bortolotto

BAURU – SP
2009

Daniele Fernanda Juvêncio Bortolotto

Estudo do Comportamento da Viscosidade de
Sistemas de Carboximetilcelulose de Sódio e
Diferentes Componentes nos produtos para indústria
alimentícia

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” para conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química.

Orientadora: Adriana Ferla de Oliveira

BAURU – SP

2009

*Aos meus pais José e Marinalva,
ao meu irmão Danilo, meu esposo
Felipe e meu querido e amado filho
Otávio.*

Agradecimentos

Aos meus pais José e Marinalva por todo carinho, confiança e grande apoio aos meus estudos realizados. Grandes pessoas, que servem de exemplo a todos, que batalharam sempre para que eu pudesse ter uma vida digna e realizasse meus estudos, a eles devo tudo que me tornei hoje.

Ao meu irmão Danilo, grande pessoa, iluminado por Deus, o amor que temos um ao outro é imenso, tenho a desejar que todos os seus sonhos e objetivos se realizem porque você faz por merecer.

Ao meu esposo, que diante de tantos acontecimentos, esteve ao meu lado sempre dando apoio, fazendo com que tivesse uma visão diferente das coisas, sempre com muito carinho.

Ao meu filho Otávio que enche minha vida de alegrias todos os dias, me dá incentivo para que eu siga em frente e realize meus objetivos, um sorriso sincero, um olhar puro que emociona e transborda meu coração de tanto amor.

A meus avós pessoas ilustres que sempre apostaram em mim.

A minha orientadora Adriana pela dedicação e espontaneidade.

Ao meu co orientador Valdecir Ximenes, orgulho de ter sido sua aluna.

A banca examinadora Luiz Carlos e Sandra Ananias.

Aos meus colegas de trabalho em especial Thiago que me ensinou várias coisas, sempre na maior boa vontade.

A todos os colegas da turma de Licenciatura Plena em Química, em especial ao Camila, Gisele, Naiara, Weber e Danilo.

Não poderia deixar de agradecer a Deus, sem ele nada seria possível, nosso pai eterno, bom e divino, que continue sempre iluminando e olhando meus passos. O meu muito obrigado.

SUMÁRIO

	página
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE GRAFICOS	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 Carboximetilcelulose de Sódio.....	1
2.1 Programa de Produção da CMC.....	5
2.2 Viscosidade da CMC.....	5
2.3 Dispersão e Dissolução da CMC.....	9
2.4 Absorção de Umidade.....	11
2.5 Estabilidade e Preservação.....	12
2.6 Compatibilidade.....	13
3 Interação da CMC com Proteínas.....	13
4 Interação com outras Gomas.....	16
2 OBJETIVO.....	18
3 MATERIAS E MÉTODO.....	19
3.1 Materiais Equipamentos e Reagentes.....	19
3.1.1 Equipamentos.....	19
3.1.2 Reagentes.....	19
3.2 Método.....	20

3.3 Determinação da Viscosidade.....	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Sistemas com Proteínas.....	24
4.2 Sistemas com Fibras.....	25
4.3 Sistemas com Hidrocolóides.....	26
5 CONCLUSÕES.....	28
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

RESUMO

Atualmente, no mercado alimentício existe uma grande concorrência. Já não é mais unanimidade o CMC em refrescos em pó, como foi no passado a goma xantana, busca-se sempre o desenvolvimento de alternativas mais econômicas, como por exemplo, a goma guar. Percebe-se, portanto, que é de vital importância conhecer profundamente o funcionamento de um determinado produto em diferentes condições de processo e com diferentes matérias-primas para que possamos desenvolver e adaptar tanto novos processos como produtos à nova realidade de mercado.

Palavras-chave: Hidrocolóides, Carboximetilcelulose de Sódio, Viscosidade, Reologia, tixotropia.

ABSTRACT

Currently, the food market is a great competition. It is no longer unanimously in the CMC powder drinks, as in the past, xanthan gum, always seeking to develop more economic alternatives, such as guar gum. It is clear, therefore, it is of vital importance to understand thoroughly the operation of a particular product in different process conditions and with different materials so that we can develop and adapt both new processes and products to new market reality.

Key words: Hydrocolloids, Carboxymethylcellulose Sodium, viscosity, rheology, thixotropy.

LISTA DE ABREVIATURAS

AV – Alta viscosidade

BV – Baixa viscosidade

CMC – Carboximetilcelulose de sódio

CPS - Centipoises

DP – Grau de polarização

DS – Grau de substituição

FOS - Frutooligossacarídeo

MV – Média viscosidade

NRMA – Não resistente a meio ácido

PI – Ponto isoelétrico

PM – Peso molecular

RMA – Resistente a meio ácido

RPM – Rotações por minuto

UR – Umidade relativa

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1: Fórmula estrutural idealizada da carboximetilcelulose de sódio com DS de 1,0	2
Figura 2: Fórmula estrutural da celulose	2
Figura 3: Obtenção do CMC	2
Figura 4: Características de velocidade de dissolução do CMC	9
Figura 5: Volume de Etanol adicionado a solução aquosa de CMC	10
Figura 6: Interação com proteínas	14
Figura 7: Fórmula estrutural da gelatina.	15
Figura 8: Esquema do CMC com % de Viscosidades Diferentes	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Apresentação do Grau de Substituição do CMC	página 5
Tabela 2: Viscosidade relacionada com o DP e o PM	6
Tabela 3: Concentrações de CMC RMA e das proteínas em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	24
Tabela 4: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e das proteínas em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	24
Tabela 5: Concentrações de CMC RMA e das fibras em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	25
Tabela 6: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e das fibras em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	25
Tabela 7: Concentrações de CMC RMA e dos hidrocolóides em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	26
Tabela 8: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e dos hidrocolóides em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.	26

LISTA DE GRÁFICOS

	página
Gráfico 1: Efeito da temperatura sobre a viscosidade	4
Gráfico 2: Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos e pseudoplástico.	6
Gráfico 3: Influência da concentração na viscosidade	7
Gráfico 4: Viscosidade versus Tempo	8
Gráfico 5: Taxa versus tensão de cisalhamento	8
Gráfico 6: Concentração Molar versus Viscosidade.	11
Gráfico 7: Umidade relativa versus Tempo de exposição	12
Gráfico 8: Viscosidade versus % CMC aplicado	15
Gráfico 9: Viscosidade versus % CMC aplicado	15
Gráfico 10: Viscosidade versus % CMC aplicado	17

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DE SISTEMAS DE CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO E DIFERENTES COMPONENTES NOS PRODUTOS PARA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.

Ciências Exatas e da Terra / Química / Orgânica

1 INTRODUÇÃO

O uso de hidrocolóides em inúmeras indústrias e, em particular, na indústria alimentícia tem se tornado muito comum nas últimas décadas.

A aplicação destes polímeros como estabilizantes e espessantes são os responsáveis pelo grande interesse em seu uso em diferentes processos, são ingredientes funcionais que promovem características adequadas aos elementos onde são aplicados. Na indústria alimentícia estes polímeros são empregados na fabricação de produtos como: sobremesas, molhos, cremes, bebidas, produtos instantâneos, entre outros. Esta gama de produtos expõe os hidrocolóides a uma grande variedade de meios possibilitando sua interação com os diferentes constituintes de cada alimento influenciando assim o seu desempenho.

Dentre estes polímeros destacam-se: gelatina, amido, goma arábica, carragena, goma guar, goma xantana, pectina e carboximetilcelulose de sódio.

2 CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO

Celulose é provavelmente a substância orgânica mais abundante existente na natureza e é o maior constituinte de plantas terrestres. Modificações em sua estrutura dão origem a uma série de compostos que têm seu uso aprovado como aditivos na indústria alimentícia e em uma grande variedade de outros setores (DENVER, 2008).

A carboximetilcelulose (Figura 1), é obtida a partir de celulose (Figura 2) pelo tratamento com hidróxido de sódio e ácido monocloroacético (Figura 3), é um importante produto industrial, geralmente isolado e comercializado como sal de sódio (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

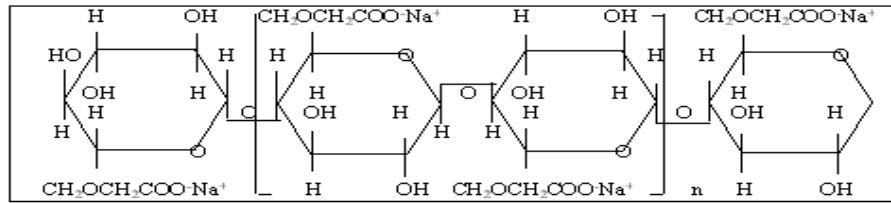


Figura 1: Fórmula estrutural idealizada da carboximetilcelulose de sódio com DS de 1,0

Fonte: (Proceedings – International Food Business)

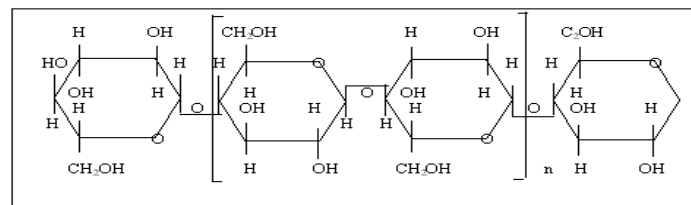


Figura 2: Fórmula estrutural da celulose

Fonte: Proceedings – International Food Business

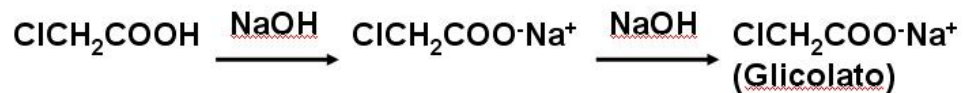
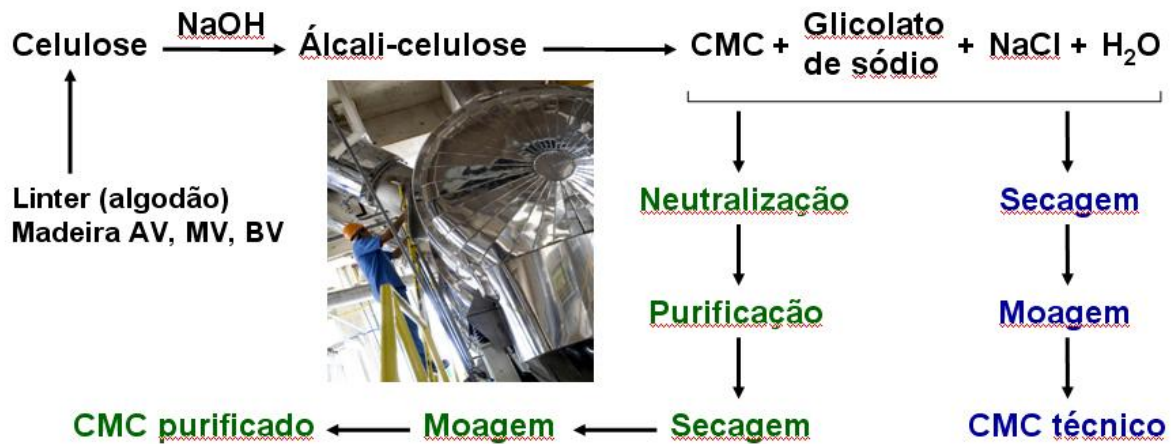


Figura 3: Obtenção do CMC

Fonte: Proceedings – International Food Business

O CMC é um polímero aniônico, altamente higroscópico, solúvel tanto em água quente quanto em água fria e insolúvel em solventes orgânicos. Possui boa

resistência ao ataque microbiano, é adequado a várias aplicações e tem seu uso aprovado como aditivo em alimentos, caracterizando-se principalmente por: atuar como espessante, agente de suspensão e estabilizante em dispersões, possuir alta capacidade de evitar sinerese, conferir adesividade ao produto, possuir características lubrificantes, conferir ao produto características consistentes e de fácil repetibilidade e por apresentar resultados satisfatórios, mesmo em baixa concentração no produto (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

As propriedades da carboximetilcelulose dependem, principalmente, dos seguintes fatores:

- grau de substituição (DS);
- grau de polimerização (DP);
- uniformidade da substituição;
- pureza final do produto.

O grau de polimerização refere-se ao número de vezes que a estrutura anelar é repetida. A estrutura anelar que se repete é a que define o polímero. Quanto maior DP, maior o peso molecular. A viscosidade aumenta quando o DP do CMC eleva-se (VESTERINEN, et al. 2002).

O grau de substituição refere-se ao número de substituições que ocorrem em média na estrutura de repetição. DS típico do CMC encontra-se na faixa de 0,7 a 0,95. A carboximetilcelulose de baixa viscosidade e a da alta viscosidade pode ter o mesmo DS e somente o grau de polimerização (DP) variar. Altos índices de DS produzem um polímero mais solúvel (VESTERINEN, et al. 2002).

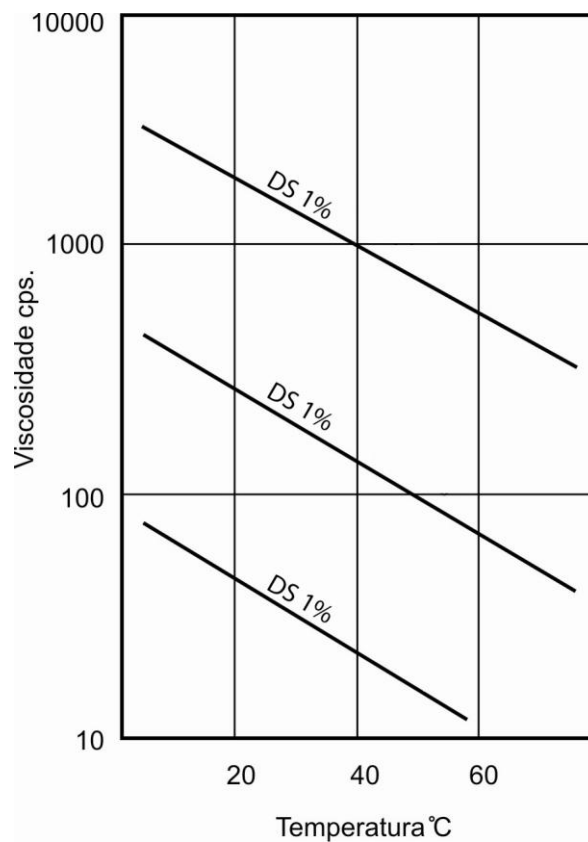
Em algumas situações dois CMCs, com idênticos DP, DS e pureza, têm performances diferentes. Isto se deve à uniformidade da substituição. A qualidade do CMC está relacionada à uniforme da distribuição dos grupos substituídos ao longo da cadeia. Se esta ocorre somente no final ou no meio da cadeia, o resultado é um polímero com limitada solubilidade (VESTERINEN, et al. 2002).

Para ser utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica ou cosmética este polissacarídeo deve ser obtido no maior grau de pureza (FUNAMI, et al. 2005).

A estabilidade de soluções de CMC pode sofrer influência da temperatura, do pH, da concentração e de alguns agentes biológicos (VESTERINEN, et al. 2002) como descritos a seguir:

- **Efeito da temperatura:** longos períodos de aquecimento a altas temperaturas despolimerizam e degradam o CMC. Porém, em condições normais, este efeito é reversível. Pode-se observar no gráfico 1, o comportamento e efeito da temperatura sobre a viscosidade. Foram feitos testes com DS 1% de CMC, observou se que com o aumento da temperatura ocorre diminuição da viscosidade.

Gráfico 1: Efeito da temperatura sobre a viscosidade.



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

- **Efeito do pH:** em geral, as soluções apresentam máxima viscosidade e melhor estabilidade em pH na faixa de 7,0-9,0. Acima de 10,0 e abaixo de 4,0, torna-se menos solúvel, com predominância de ácidos livres de carboximetilcelulose, e a viscosidade diminui. O ideal é preparar a solução em água neutra, para depois alterar seu pH.
- **Efeito da concentração:** ao aumentar a concentração, a viscosidade aumenta proporcionalmente numa função exponencial. Em soluções

concentradas, há uma pequena tendência dos íons migrarem para fora do núcleo por influência das cargas na molécula do polímero.

- **Efeito de Agentes Biológicos:** apesar de ser mais resistente contra ataques microbiológicos que as outras gomas, não é totalmente imune. As soluções podem ser estocadas à temperatura ambiente por períodos indefinidos sem haver perda na viscosidade. O aquecimento à 80°C / 30 min, geralmente é suficiente para proteção contra perdas na viscosidade.

2.1. Programa de Produção do CMC

Na produção de Carboximetilcelulose de Sódio, existem três tipos em relação a seu grau de substituição (Tabela 1):

Tabela 1: Apresentação do Grau de Substituição do CMC.

Grau de Substituição (DS)	(%)
Baixo	0,45 – 0,65
Médio	0,65 – 0,80
Alto	0,8 – 1,0

Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

Comercialmente, a grande maioria do CMC é de DS médio. O CMC de baixo D.S. é usado como agentes de suspensão em detergentes. O CMC de alto DS é usado em aplicações especiais como, iodios de perfuração, creme dental, etc. (Empresa Química Amtex, 2009).

O teor de umidade do CMC é no máximo 8,0%. O pH das soluções de CMC está entre 6,5 – 8,5 (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

2.2 Viscosidade da CMC

Com a necessidade de satisfazer as indústrias, e como visto anteriormente existem três graus de substituição, podendo oferecer a cada um desses tipos de CMC um amplo e variado grau de viscosidade.

De acordo com a Tabela 2, a viscosidade está diretamente relacionada com o DP (grau de polarização) e o PM (peso molecular).

Tabela 2: Viscosidade relacionada com o DP e o PM

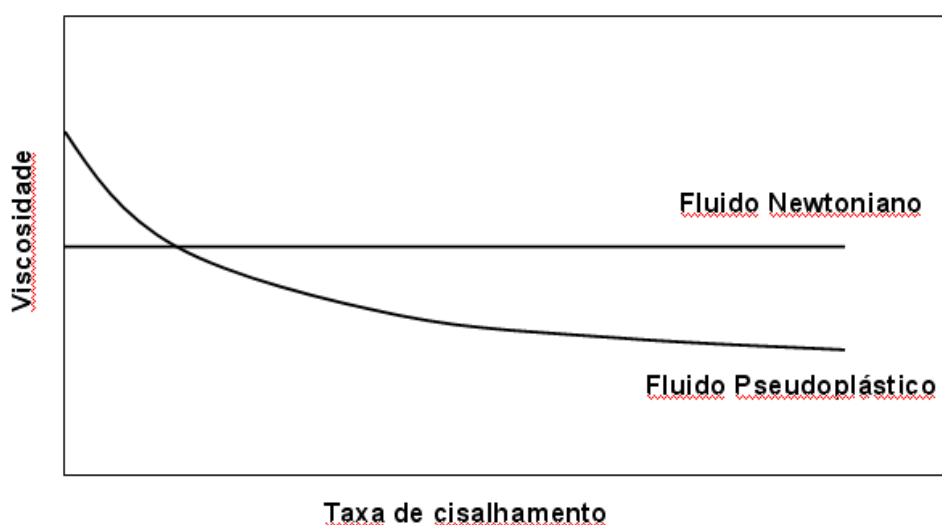
DP	Cadeia polimérica	PM	Viscosidade
Baixo	Pequena	Baixo	Baixa
Alto	Grande	Alto	Alta

Fonte: Empresa Química Amtex,2009.

O CMC apresenta grande capacidade de reter água, o que torna, entre outras coisas, muito útil no controle da sinérese, ou seja, um aumento da eficiência na viscosidade em uma composição aquosa contendo espessantes, aumentando o shelf life (vida de prateleira) do produto.

A viscosidade de soluções de CMC muda quando a taxa de corte aplicado à solução. Para aumentar esta taxa, a resistência ao escoamento (viscosidade) diminui (Gráfico 2). Esse comportamento é chamado pseudoplasticidade. Em fluidos newtonianos a viscosidade não varia, alterando a taxa de corte.

Gráfico 2: Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos e pseudoplástico.

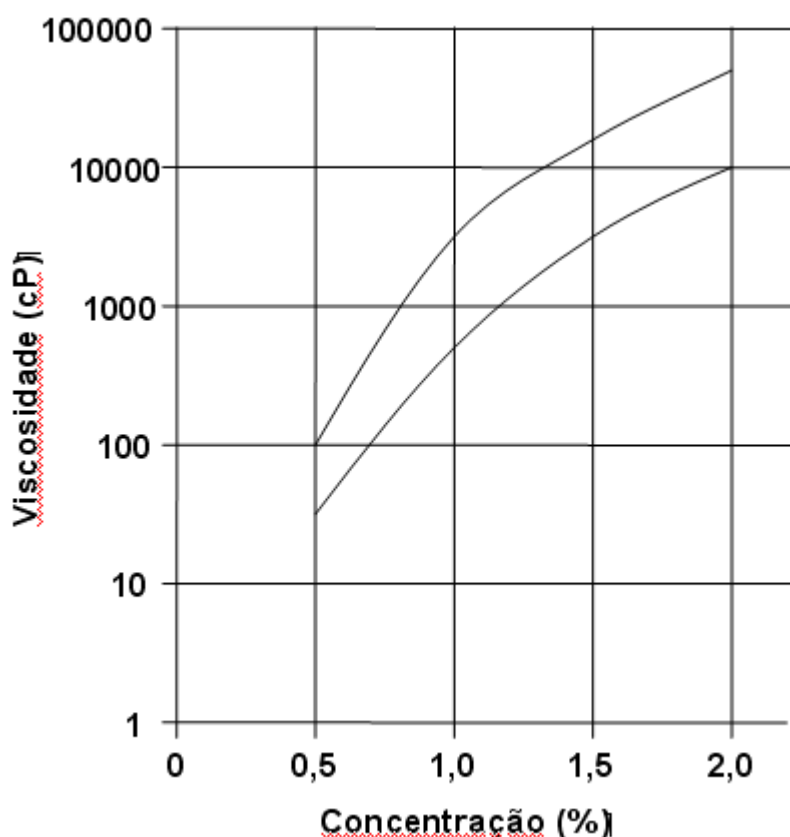


Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

A viscosidade das soluções aquosas de CMC aumenta rapidamente com a concentração.

As curvas de viscosidade para cada tipo pode prever a viscosidade do CMC sendo obtidas através da variação da concentração de CMC na solução (Gráfico 3).

Gráfico 3: Influência da concentração na viscosidade



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

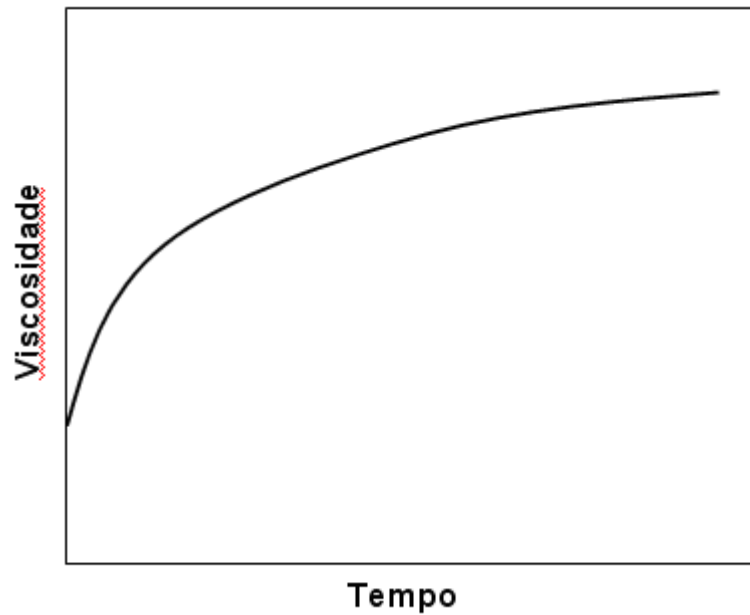
A tixotropia é uma alteração da viscosidade no tempo (gráfico 4) caracterizado por um aumento da viscosidade aparente quando a solução permanece em repouso, mediante a aplicação de uma taxa constante de corte da viscosidade aparente diminui (gráfico 5).

Soluções tixotrópicas são usadas para determinados tipos de CMC, como a suspensão de sólidos.

As soluções de CMC de alta e média viscosidade e DS inferior a 0,7, geralmente apresentam um comportamento tixotrópico.

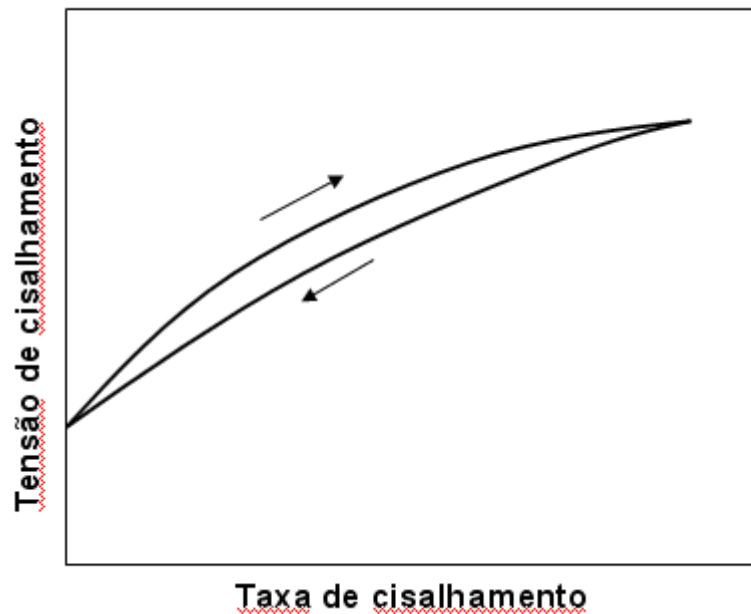
Polímeros de cadeias longas podem mostrar uma considerável interação, eles tendem a desenvolver três estruturas tridimensionais e apresentam um fenômeno conhecido como tixotropia.

Gráfico 4: Viscosidade versus Tempo



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

Gráfico 5: Taxa versus tensão de cisalhamento



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

2.3 Dispersão e Dissolução da CMC

O CMC é solúvel em água quente e fria, portanto, como todos os polímeros solúveis em água, as partículas de CMC tendem a se aglomerar e formar grumos, quando em contato com a água (GOMEZ-DIAS; NAVAZA, 2004).

Existem fatores físicos e químicos que afetam a taxa de dissolução do CMC.

Os tipos de CMC com maior tamanho de partícula se dispersão facilmente em água, no entanto requerem um maior tempo de dissolução. Este tipo de CMC é recomendado quando se tem um sistema de agitação adequado. Para aplicações que requerem uma dissolução rápida é aconselhável a utilização de um CMC com tamanho de partícula fina. O grau de substituição do CMC e seu peso molecular também contribuem para a taxa de dissolução. Quanto mais aumenta a substituição e/ou diminui seu peso molecular, se consegue uma rápida dissolução (GOMEZ-DIAS; NAVAZA, 2004).

Para obter uma boa solução é necessário considerar duas etapas para dissolução:

1. Dispersar o pó seco de CMC em água.
2. Dissolver as partículas em água.

Porém, pode ser dissolvido em misturas de água e solventes miscíveis em água, como etanol, por exemplo, (até 40-50% de etanol) (GOMEZ-DIAS; NAVAZA, 2004).

Na figura 4 é apresentada a relação entre o aumento na velocidade de dissolução do CMC com o aumento de DS e diminuição do PM. O aumento de DS implica em um maior número de grupos $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$, substituinte carregado que interage com solvente polares como água e etanol. O menor PM está associado a polímeros de cadeias mais curtas, sendo solvatados com mais eficiência pelo solvente.

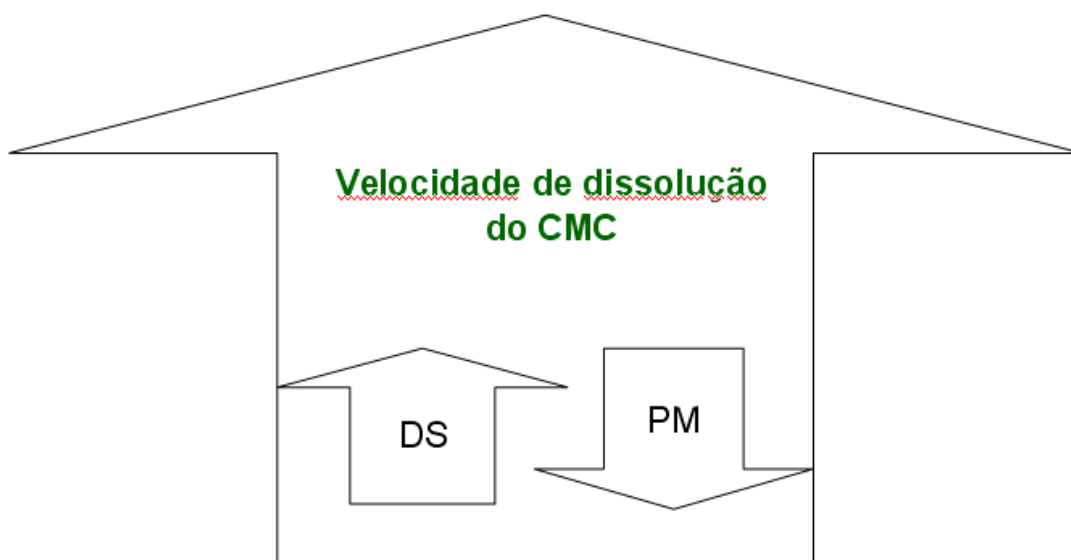


Figura 4: Características de velocidade de dissolução do CMC.

Fonte: ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J. L., 1991.

A figura 5, mostra o volume de etanol adicionado a uma solução de CMC de BV (baixa viscosidade), MV (média viscosidade) e AV (alta viscosidade).

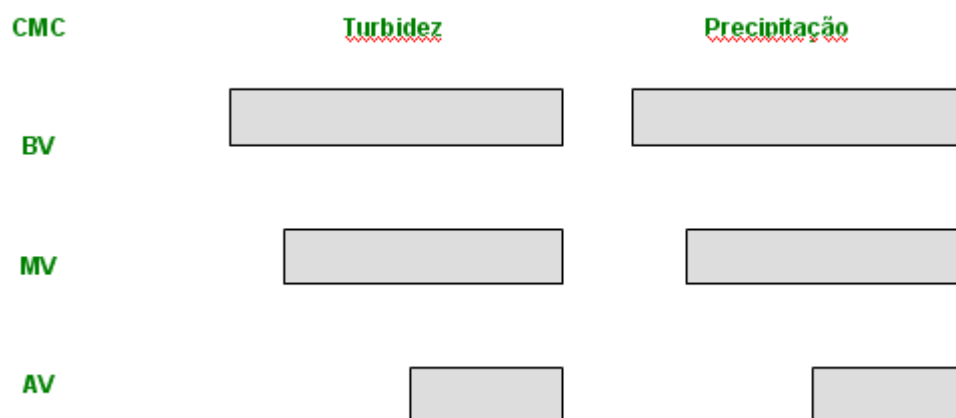


Figura 5: Volume de Etanol adicionado a solução aquosa de CMC.

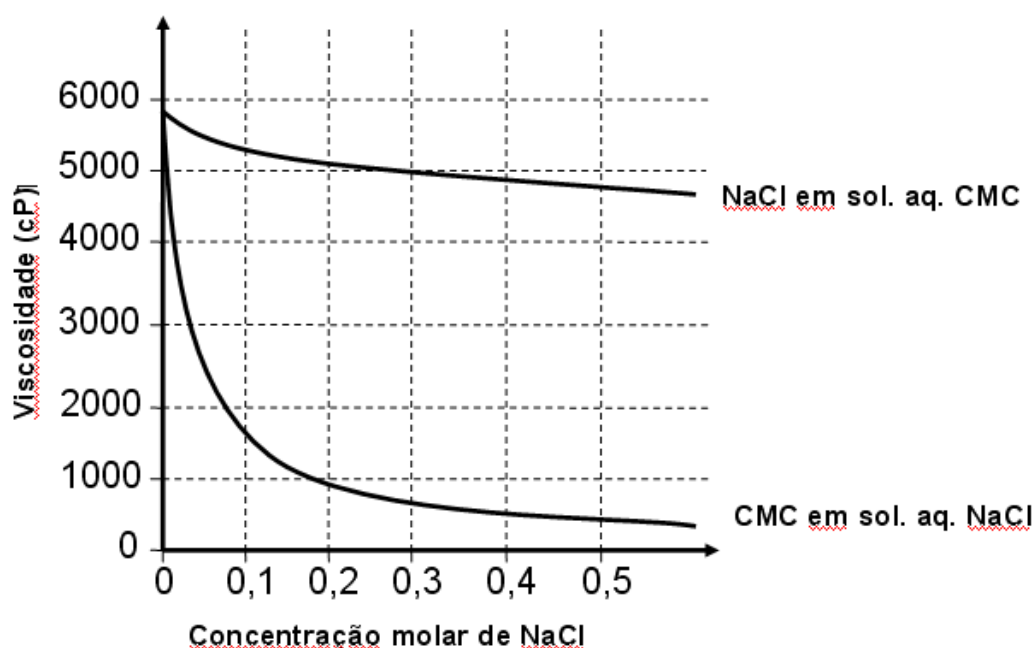
Fonte: ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J. L., 1991.

Se, além do CMC usar outros produtos em pó para uma determinada aplicação, é conveniente misturar todos os sólidos antes de adicioná-los a água, dessa maneira se consegue dispersar melhor as partículas de CMC (EMPRESA QUÍMICA AMTEX, 2009).

A compatibilidade do CMC com sais dependem basicamente da habilidade do cátion adicionado em formar um sal solúvel com o CMC (Gráfico 6).

A regra da compatibilidade segue a seguinte ordem no que se refere aos cátions: Monovalentes (compatíveis) > divalentes > trivalentes (incompatíveis).

Gráfico 6: Concentração Molar versus Viscosidade.



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

2.4 Absorção de umidade

O CMC é um produto higroscópico, portanto em contato com o ar absorve umidade alterando a porcentagem inicial contida no produto.

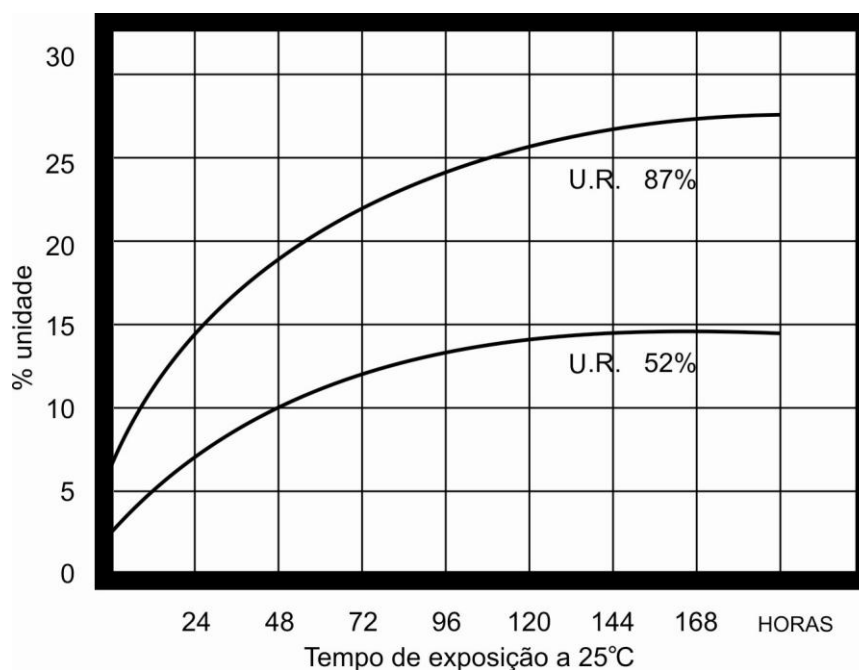
Para evitar que ocorra a perda do produto, as embalagens são feitas de polipropileno e seu interior de polietileno, evitando o contato do produto com o ar.

Porcentagem do produto e a taxa de absorção dependem de:

- 1 Umidade inicial do produto.
- 2 Umidade relativa do ambiente.
- 3 Temperatura.

O gráfico 7 mostra a relação entre a porcentagem de absorção de umidade e o tempo de exposição com uma umidade relativa de 52% e de 87% a 25°C. Como pode-se ver, com uma umidade relativa de 87% existe um equilíbrio depois de 144 horas a uma umidade máxima do produto de 27%, com o produto de umidade relativa de 52% o equilíbrio depois de 144 horas se relata em 15%.

Gráfico 7: Umidade relativa versus Tempo de exposição



Fonte: Empresa Química Amtex, 2009.

2.5 Estabilidade e Preservação

As soluções de CMC são bastante resistentes aos ataques microbiológicos, mas não são considerados imunes (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1996).

Ainda segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (1996) em condições normais, um aquecimento a 80°C durante 30 minutos é o suficiente para destruir os microorganismos e evitar a decomposição. Quando uma solução é armazenada por muito tempo é aconselhável adicionar um conservante para evitar a decomposição e prevenir a degradação da viscosidade. Os conservantes mais comuns utilizados para usos técnicos são formaldeído, fluoreto de sódio, fenol e seus derivados, acetato e nitrato fenilmercúrio. Para o CMC utilizado em alimentos e cosméticos

pode ser utilizado o benzoato de sódio, éteres oxibenzóicos, cálcio e magnésio e propionato de sódio.

Para certas condições, as soluções de CMC são suscetíveis a agentes químicos, podendo diminuir sua viscosidade. Por isso para obter uma maior estabilidade durante o armazenamento das soluções de CMC, deve levar em conta os seguintes fatores:

1. Dar proteção contra ataques microbiológicos.
2. Manter o pH da solução o mais próximo possível das condições neutras (7–9).
3. Evitar o oxigênio e agentes oxidantes em geral.

2.6 Compatibilidade

O CMC é compatível com muitos outros colóides orgânicos como amidos, gelatinas, éteres e éteres celulósicos, detergente tenso ativo, gomas e em geral a maioria dos polímeros aniônicos e não iônicos solúveis em água (VESTERINEN, et al. 2002).

A compatibilidade do CMC com sais inorgânicos dependem da capacidade do cátion adicionado em formar um sal solúvel de carboximetilcelulose.

Os cátions monovalentes usualmente interagem com CMC formando sais solúveis (VESTERINEN, et al. 2002).

Os cátions divalentes como o cálcio, magnésio não formam géis com o CMC, pois apresentam uma diminuição na viscosidade.

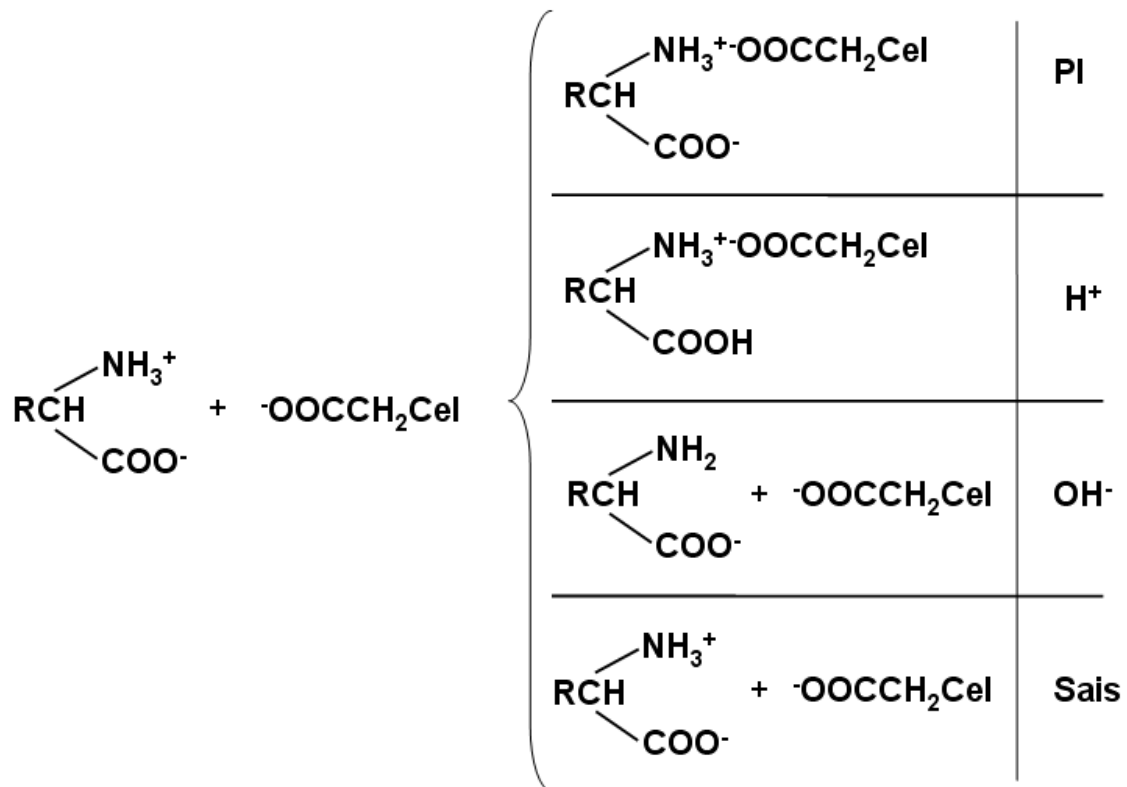
Os sais trivalentes formam precipitados insolúveis com o CMC. Em geral o efeito dos sais depende do tipo, da concentração, do pH, da solução, do grau de substituição e da maneira como se adiciona em contato o sal e o CMC.

O CMC altamente substituído apresenta maior tolerância com a maioria dos sais. Essa tolerância também pode ser favorecida dissolvendo o CMC previamente em água, antes de adicionar o sal (ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J. L., 1991).

3 Interação do CMC com proteínas

Complexos entre proteínas e CMC podem ser formados no ponto isoelétrico da proteína ou próximo a esse ponto.

Figura 6: Interação com proteínas.

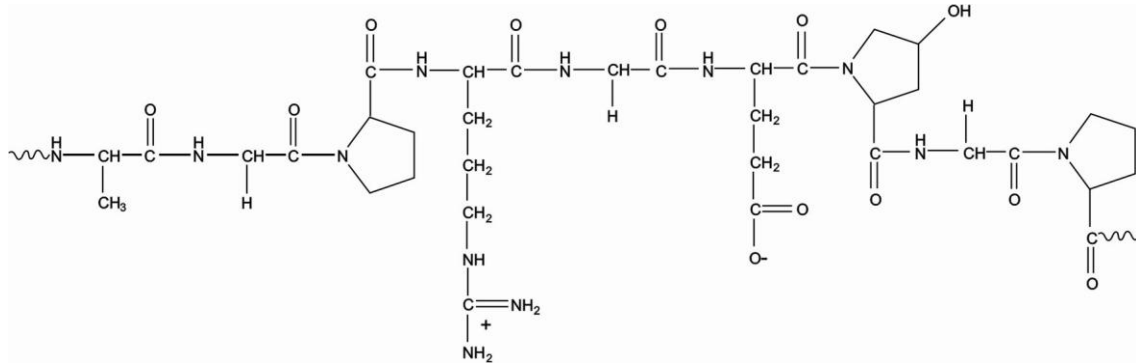


Fonte: DENVER, 2008.

Um tipo de proteína hidrocolóide muito conhecido por todos é a gelatina, um produto obtido da hidrólise ácida ou enzimática do colágeno sendo seu principal componente protéico da pele, ossos e tecidos conectivos dos animais.

As principais propriedades funcionais da gelatina em sistemas alimentícios são: agente gelificante, espessante, estabilizante, formador de filme, protetor coloidal, emulsificante, agente espumante aerador e clarificante de bebida (DENVER, 2008).

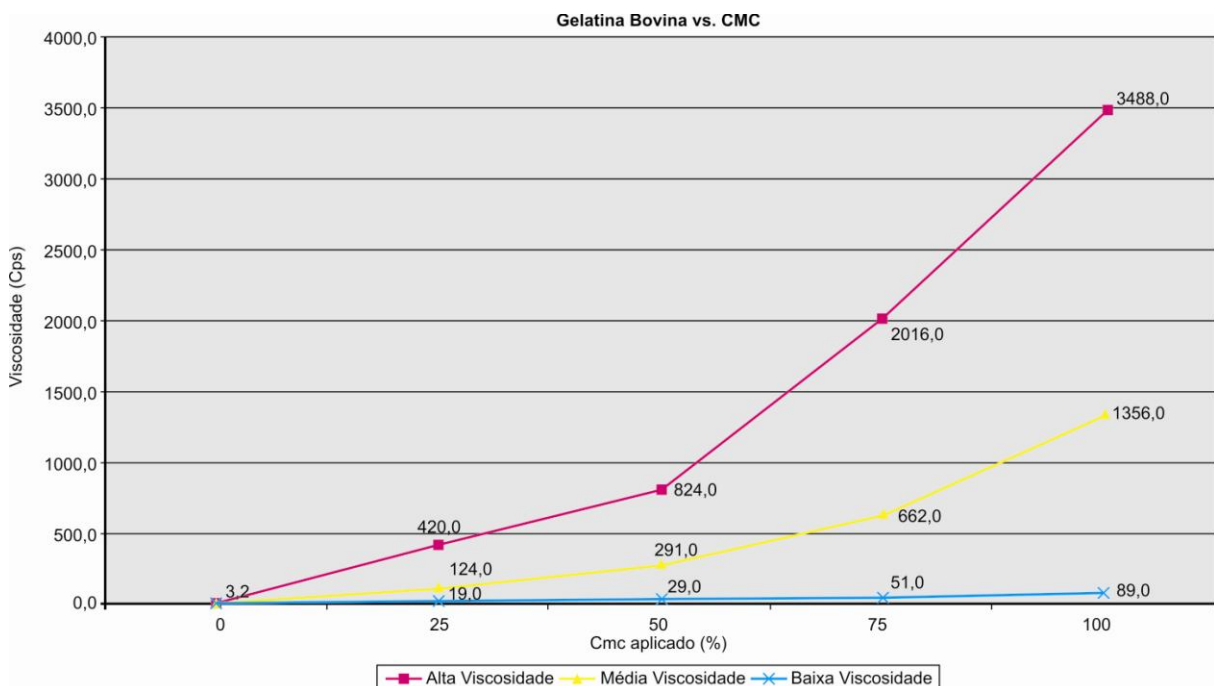
Figura 7: Fórmula estrutural da gelatina.



Fonte: GELITA SOUNTH AMERICA, 2007.

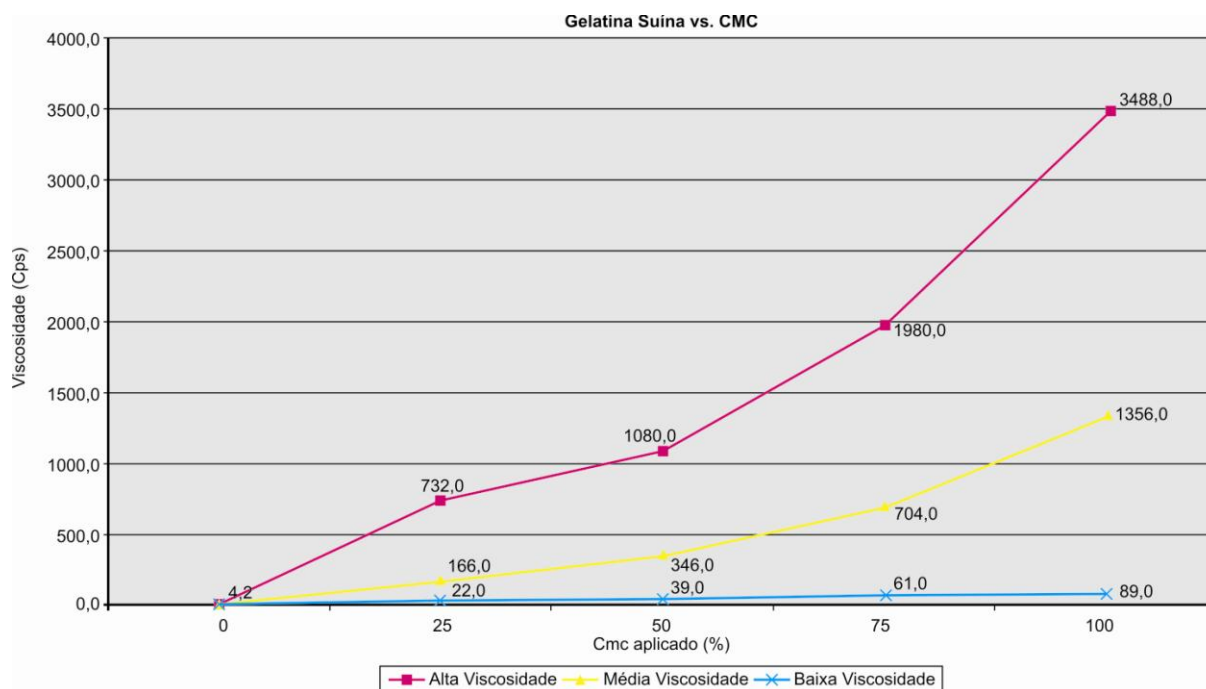
Abaixo nos Gráficos 8 e 9 há uma comparação entre viscosidade e porcentagens aplicadas de CMC em gelatina suína e gelatina bovina (DENVER, 2008).

Gráfico 8: Viscosidade versus % CMC aplicado.



Fonte: DENVER, 2008.

Gráfico 9: Viscosidade versus % CMC aplicado.



Fonte: DENVER, 2008.

Os gráficos 8 e 9, apresentam o comportamento do CMC em alta, média e baixa viscosidade, adicionados a gelatina suína e bovina. Na Gelatina suína encontra-se uma viscosidade maior, devido à granulométrica ser mais parecida com a do CMC.

4 Interação do CMC com outras gomas.

O CMC é compatível com a grande maioria das gomas não-iônicas em uma larga faixa de concentração (DENVER, 2008).

Os tipos de viscosidade mais baixa são compatíveis numa faixa ainda maior.

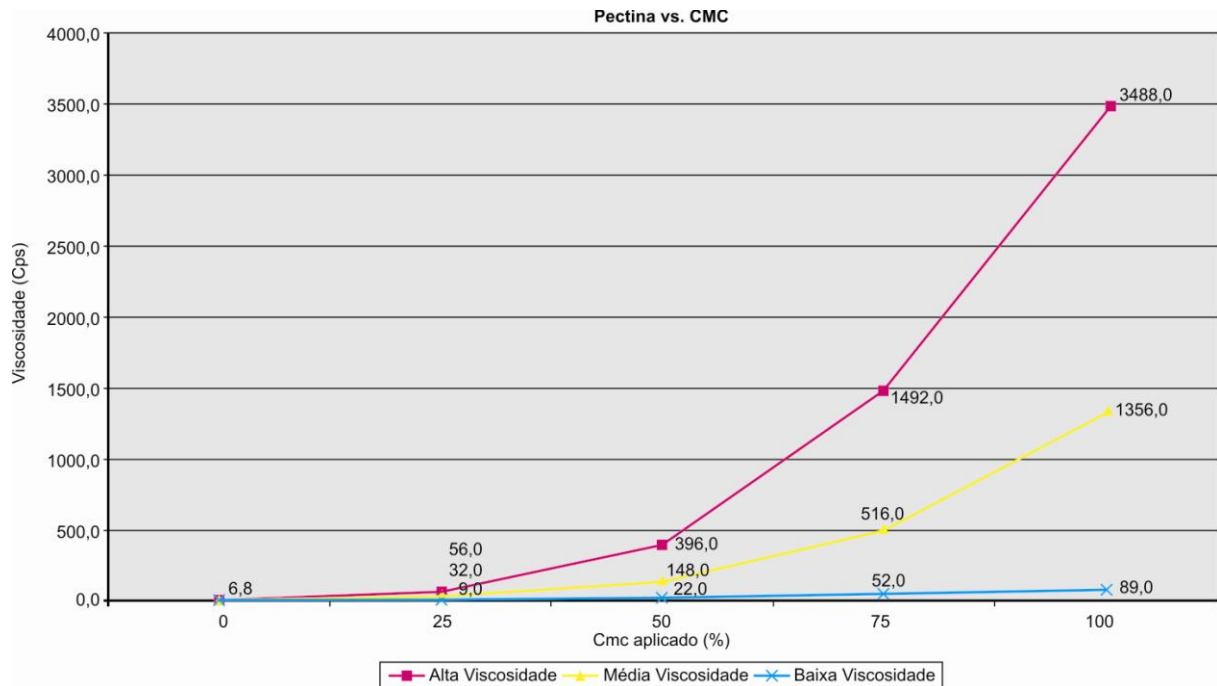
Misturas de CMC e algumas gomas resultam em considerável efeito sinérgico com relação à viscosidade (DENVER, 2008).

Um exemplo de hidrocolóide muito usado para goma é a pectina, que pode ser combinada com gelatina, amido, carragena e CMC, para criar uma nova textura (GELITA SOUNTH AMERICA, 2007).

Em combinação com gelatina, sua textura será mais firme, balas com amido e pectina sua textura será mais longa e pectina com CMC vai depender da % de

CMC aplicado para se obter um produto de baixa, média ou alta viscosidade (Gráfico10) (GELITA SOUNTH AMERICA, 2007).

Gráfico 10: Viscosidade versus % CMC aplicado.



Fonte: DENVER, 2008.

2 OBJETIVO

- Estudar a variação da viscosidade de sistemas, em diferentes concentrações, contendo carboximetilcelulose de sódio e um dos seguintes componentes: proteína (proteína de soja, glúten ou caseína), fibra (frutooligossacarídeo (FOS) ou polidextrose), açúcar (sacarose ou xarope de glicose) ou hidrocolóides (amido modificado, goma xantana ou goma guar);
- Evidenciar as diferentes sinergias que existem entre as principais matérias-primas utilizadas na indústria alimentícia e o CMC.

3 MATERIAIS E MÉTODO

Os experimentos realizados para a análise do CMC foram feitos no laboratório de desenvolvimento de produtos da Sukest Indústria de Alimentos e Farma Ltda, localizada na Av. José Fortunato Molina, 2-150 Bauru-SP. Hoje a Sukest atua no mercado de chicle de bola, refresco em pó, marshmallow e bala de gelatina. Sendo que na maioria desses produtos há a aplicação de CMC em sua formulação.

Empregou-se a metodologia descrita pela Empresa de Especialidades Químicas Denver – Proceedings.

3.1 Materiais Equipamentos e Reagentes

3.1.1 Equipamentos

- Agitador Mecânico
- Balança Eletrônica de Precisão Marte – Modelo AL 500
- Balança Eletrônica de Precisão Marte – Modelo AS 2000C
- Determinador de Umidade Marte – Modelo ID 50
- pHmêtro Digital Micronal – Modelo B474
- Termômetro
- Viscosímetro Digital Brookfield DV-I - Modelo LV – Versão 5.1
- Cronômetro Technos – Modelo YP2151

3.1.2 Reagentes

- Ácido Cítrico Anidro Fino
- Água Destilada Resfriada
- Amido Modificado
- Caseína
- CMC NRMA e não tixotrópico (Empresa Denver)
- CMC RMA (Empresa Denver)
- Frutoligossacarídeos
- Glúten

- Goma Guar
- Goma Xantana
- Polidextrose
- Proteína Isolada de Soja

3.2 Método

Foram adicionados 500g ($\pm 0,2$ g) de água destilada, previamente resfriada (5-18°C), em béquer de 600 ml.

A quantidade de CMC e dos hidrocolóides a ser adicionada no sistema sofreu correção de umidade e, portanto, foi determinado de acordo com o seguinte cálculo:

$$M(bs) = (500 \times C) / (100 - U)$$

Onde:

M(bs) = massa de CMC ou do hidrocolóide (g)

500 = massa de água destilada a ser utilizada (g)

C = concentração desejada de CMC ou do hidrocolóide no sistema (de acordo com tabelas de 1 a 8)

U = teor de umidade do CMC ou do hidrocolóide, de acordo com o M(bs) que se deseja determinar

O béquer foi posicionado no centro do agitador mecânico e foi ligado em baixa rotação.

O componente foi adicionado à água destilada de forma vagarosa e constante, de maneira a evitar a formação grumos. Ao término da adição, a velocidade do agitador foi ajustada para a rotação pré-estabelecida de 360 RPM. A ordem de adição dos componentes obedeceu ao esquema da figura 8.

A solução ficou sob agitação até que seus componentes estivessem completamente dissolvidos e que sua temperatura atingisse 25°C ($\pm 0,5\%$).

OBS: No caso de sistemas protéicos, o ajuste de pH (entre 3,0 – 5,5) foi realizado adicionando-se ácido cítrico anidro fino na água destilada, pois em pH > 6 as proteínas precipitam.

3.3 Determinação da Viscosidade

A leitura da viscosidade foi o mais rápido possível, por ser um equipamento novo de alta capacidade para esse tipo de análise. Após o preparo do sistema, o viscosímetro foi programado selecionando-se a combinação spindle e velocidade 140m/s e rotação adequada de 360 RPM. A leitura de viscosidade foi realizada em 30 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura para tanto se deve conhecer muito bem o processo em que se desejam trabalhar e analisar quais são os fatores e as respostas de interesse para o mesmo, podendo estas ser quantitativas ou qualitativas. Os fatores, em geral, são as variáveis que podem ser controladas no processo. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais se tem interesse e que podem ou não ser afetadas por modificações provocadas nos fatores, dependendo do sistema a ser analisado pode-se ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente.

Em estudo pode se elencar:

Fatores (variáveis independentes): tipo de agitação, ordem de adição dos componentes no sistema, concentração do CMC e dos demais componentes. No caso de sistemas compostos por proteínas, outro fator a ser controlado é o pH.

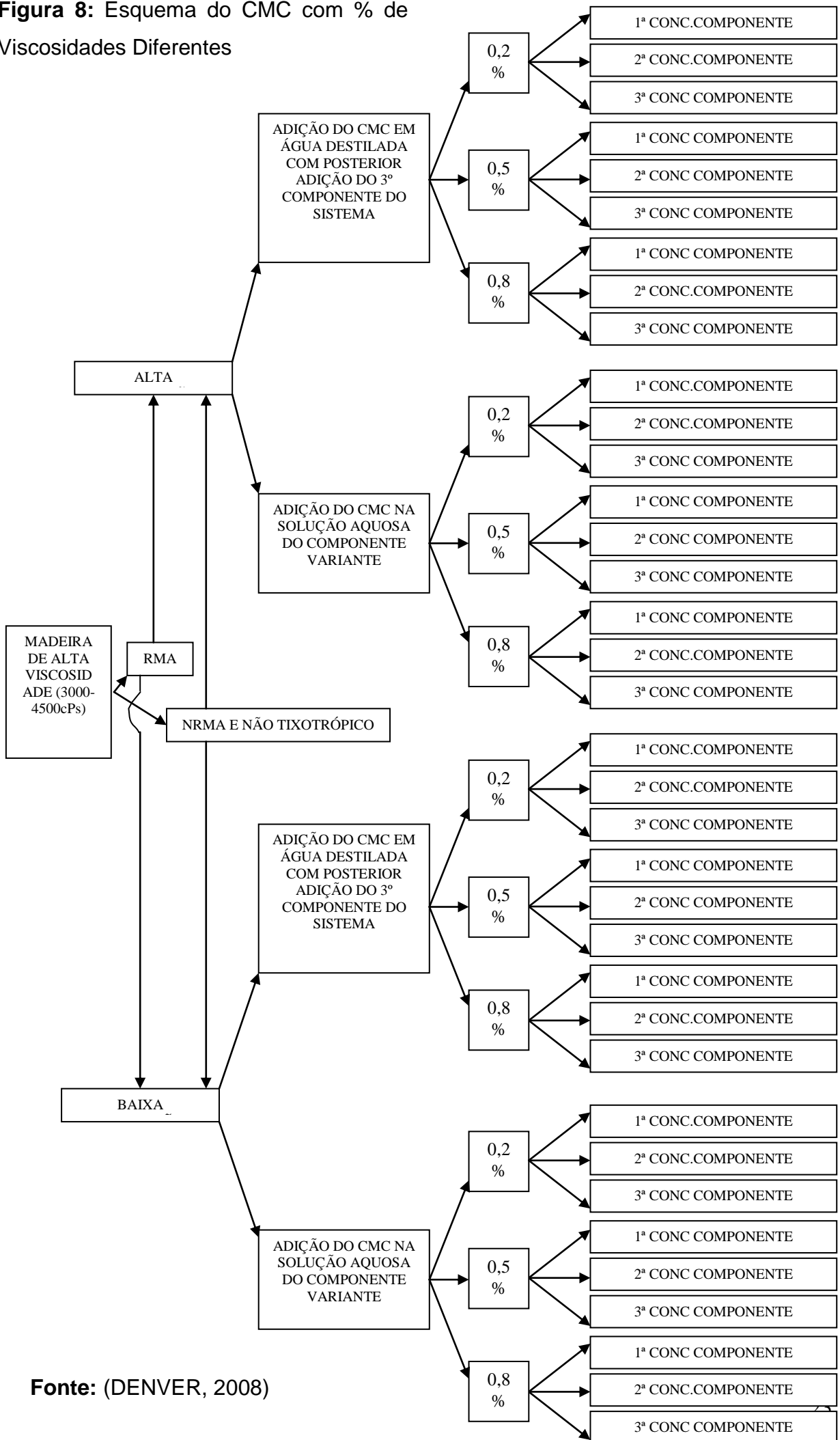
Resposta (variável dependente): viscosidade da solução.

Na figura abaixo, pode ser visualizado esquematicamente como o experimento foi conduzido.

Os sistemas foram formados por 3 componentes: água destilada, CMC (resistente a meio ácido (RMA)) ou não resistente a meio ácido ((NRMA) e não tixotrópico), ambos obtidos a partir de madeira de alta viscosidade, e uma das seguintes variantes: proteína (proteína de soja, glúten ou caseína), fibra (frutooligossacarídeo (FOS) ou polidextrose) ou hidrocolóides (amido modificado, goma xantana ou goma guar). Nos sistemas protéicos, para ajuste de pH (3,0 – 5,5) foi utilizado ácido cítrico.

Foram utilizadas duas agitações diferentes para solubilização do sistema (baixa e alta), duas ordens de adição dos componentes no sistema (um, adicionando-se CMC na água destilada com posterior adição do terceiro componente e outra, com adição do CMC na solução aquosa do componente variante), três concentrações diferentes de CMC e três concentrações diferentes dos componentes variantes, exceto para os açúcares e fibras que apresentarão somente duas concentrações diferentes.

Figura 8: Esquema do CMC com % de Viscosidades Diferentes



Fonte: (DENVER, 2008)

Abaixo são apresentadas as tabelas das concentrações que foram utilizadas em cada sistema, bem como os valores de viscosidade determinados.

4.1 Sistemas com Proteínas

Tabela 3: Concentrações de CMC RMA e das proteínas em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

	PROTEÍNA DE SOJA %	GLÚTEN %	CASEÍNA %	VISCOSIDADE cps(*)
	0,6	5	2	20-35
0,2	1,5	10	2,7	30-45
	2,5	15	6	30-50
	0,6	5	2	65-70
CMC RMA 0,5	1,5	10	2,7	45-60
	2,5	15	6	60-85
	0,6	5	2	70-100
0,8	1,5	10	2,7	80-120
	2,5	15	6	100-130
pH (25°C)	3,8-3,9	4,0-5,5	6,5-6,8	

Tabela 4: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e das proteínas em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

	PROTEÍNA DE SOJA %	GLÚTEN %	CASEÍNA %	VISCOSIDADE cps(*)
	0,6	5	2	15-30
0,2	1,5	10	2,7	20-30
	2,5	15	6	25-35
CMC NRMA E não tixotrópico	0,6	5	2	50-60
0,5	1,5	10	2,7	40-60
	2,5	15	6	60-80
	0,6	5	2	75-90
0,8	1,5	10	2,7	75-100
	2,5	15	6	90-120
pH (25°C)	3,8-3,9	4,0-5,5	6,5-6,8	

Foram estudadas concentrações diferentes do polímero e CMC resistentes a meio ácido (RMA) e CMC não resistentes a meio ácidos (NRMA)

e diferentes valores de pH a fim de se obter uma maior viscosidade para o processo industrial de gomas. Das análises feitas em laboratório, o resultado não foi satisfatório, não chegou a viscosidade que queríamos de >5000 cps para maior escoamento do produto em nenhum pH. Em pH>6 as proteínas precipitam, com o pH de 3,0 a 5,5 obtém-se um complexo mais viscoso e estável, mas com valores de viscosidades muito baixo mesmo em meio ácido. Na ausência de CMC a proteína teria precipitado.

4.2 Sistemas com Fibras

Tabela 5: Concentrações de CMC RMA e das fibras em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

		FOS	POLIDEXTROSE	VISCOSIDADE
		%	%	cps(*)
CMC RMA	0,2	0,6	0,6	10-20
		1,5	1,5	15-20
	0,5	0,6	0,6	20-25
		1,5	1,5	30-35
	0,8	0,6	0,6	40-45
		1,5	1,5	50-55

Tabela 6: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e das fibras em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

		FOS	POLIDEXTROSE	VISCOSIDADE
		%	%	cps(*)
CMC NRMA não tixotrópico	0,2	0,6	0,6	5-10
		1,5	1,5	10-15
	0,5	0,6	0,6	15-20
		1,5	1,5	25-30
	0,8	0,6	0,6	30-35
		1,5	1,5	40-45

Foram estudadas concentrações diferentes do polímero e CMC resistentes a meio ácido (RMA) e CMC não resistentes a meio ácidos (NRMA) a fim de se obter uma maior viscosidade para o processo industrial de gomas. Das análises feitas em laboratório, o resultado não foi satisfatório, não chegou a viscosidade que queríamos

> 5000 cps para maior escoamento do produto deixando a desejar. As viscosidades encontradas são muito baixas o que não faz um bom escoamento para o produto. Se for fazer um recheio de um determinado chicle, por exemplo, corre o risco de se obter vazamento do recheio, pois mesmo deixado o produto completo na sala de cura, não retém umidade suficiente para obter um bom shelf life do produto. Para se ter um bom resultado seria necessário um alto nível de escoamento > 2000, já que é dado no viscosímetro de Brookfield LVF.

4.3 Sistemas com hidrocolóides

Tabela 7: Concentrações de CMC RMA e dos hidrocolóides em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

		AMIDO MODIFICADO %	GOMA XANTANA %	GOMA GUAR %	VISCOSIDADE cps(*)
		0,2	0,2	0,2	10-30
	0,2	0,5	0,5	0,5	60-100
		0,8	0,8	0,8	200-400
CMC RMA	0,5	0,1	0,2	0,1	4000-5000
		0,5	0,5	0,5	500-900
		0,8	0,8	0,8	1000-2000
		0,2	0,2	0,2	2000-3000
	0,8	0,5	0,5	0,5	3000-4000
		0,8	0,8	0,8	600-800

Tabela 8: Concentrações de CMC NRMA e não tixotrópico e dos hidrocolóides em solução aquosa e suas viscosidades encontradas.

		AMIDO MODIFICADO %	GOMA XANTANA %	GOMA GUAR %	VISCOSIDADE cps(*)
		0,2	0,2	0,2	10-35
CMC	0,2	0,5	0,5	0,5	70-100
NRMA não tixotrópico		0,8	0,8	0,8	200-550
		0,1	0,2	0,1	2000-3000
% (p/p)	0,5	0,5	0,5	0,5	400-800
		0,8	0,8	0,8	800-1200

	0,2	0,2	0,2	1500-2500
0,8	0,5	0,5	0,5	2000-2500
	0,8	0,8	0,8	500-650

Foram estudadas concentrações diferentes do polímero e CMC resistentes a meio ácido (RMA) e CMC não resistentes a meio ácidos (NRMA) e percentagens diferentes de diversos tipos de hidrocolóides a fim de se obter uma maior viscosidade para o processo industrial de gomas. Das análises feitas em laboratório, o resultado foi satisfatório com alguns tipos de gomas que chegaram a viscosidade que queríamos para maior escoamento do produto. Das análises feitas, a que empregou o CMC que resultou em maior viscosidade foi o resistente a meio ácido. Tanto CMC quanto goma xantana são polímeros de cadeia molecular longa, os dois polímeros são facilmente dissolvidos em água.

A goma xantana é freqüentemente usada em combinação com outros hidrocolóides, nesse caso com CMC a fim de se obter o comportamento desejado para o fluido. A sua estrutura ramificada e o alto peso molecular confere à goma xantana uma alta viscosidade. O sinergismo entre esses dois hidrocolóides é de especial interesse comercial, por possibilitarem uma nova funcionalidade, além de possibilitar reduzir as quantidades utilizadas, reduzindo custos (KATZBAUER, 1998).

A goma xantana é também estável em ampla faixa de temperatura (10°C a 90°C) e a viscosidade é pouco afetada na presença de sais. Após a esterilização (120°C/30 min) de produtos alimentícios contendo diferentes gomas, apenas 10% da viscosidade é perdida em produtos que contêm a goma xantana, redução inferior a observada nos produtos que contêm outros hidrocolóides (URLACHER, DALBE, 1992).

A força do gel está correlacionada com o fenômeno de retrogradação, isto é, quanto maior a força, maior a retrogradação.

5 CONCLUSÕES

A partir da análise na adição primeiramente de água e em seguida CMC RMA e goma xantana, verificou-se a obtenção de uma boa homogeneização, sem formação de grumos e sem necessidade da adição de um bom agitador.

A goma xantana diminuiu significativamente a força dos géis avaliados, diminuindo os efeitos da retrogradação. No CMC com 0,5% e a adição de 0,2% da goma xantana foi suficiente para a redução da força do gel. Foi observado que seu nível de escoamento foi satisfatório para a utilização em indústrias alimentícias, tendo um ótimo efeito tixotrópico.

Em relação a custo, é satisfatório trabalhar com esses dois hidrocolóides (goma xantana e CMC), pela possibilidade de um bom desempenho do produto e custo relativamente menor comparado com um trabalho realizando apenas com um tipo de hidrocolóide.

A goma guar mostrou-se menos efetiva na redução da força do CMC analisado.

Os experimentos com proteínas, fibras, não apresentaram um bom resultado comparado com o experimento realizado com os hidrocolóides.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMENTOS. Disponível em:

<<http://www.ufrgs.br/Alimentus/ped/seminarios/geleificantes>> Acesso em: 12-09-2009.

ALLONCLE, M.; DOUBLIER, J. L. Viscoelastic properties of maize hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 5, n. 5, p. 455-467, 1991.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas, Editora da UNICAMP, 299p., 1996.

CAPITANI, C. D. D. Interação de proteínas do soro de leite com polissacarídeo: fracionamento e estudo das propriedades funcionais dos complexos. 2004. 175f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FUNAMI, T. et al. Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2ª Functions of guar gums with different molecular weights on the gelatinization behavior of corn starch. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 19, n. 1, p. 15-24, 2005.

GOMEZ-DIAS, D.; NAVAZA, J. M. Rheology of food stabilizers blends. *Journal of Food Engineering*, cidade, v. 64, p. 143-149, 2004.

Indústria Danisco. Disponível em: <<http://www.danisco.com.br/geleificantes>>. Acesso em: 10 set. 2009.

Indústria Denver. Disponível em: <<http://www.denver.com.br/espessantes>>. Acesso em: 25 ago. 2009

Indústria Gelita South America. Disponível em: <<http://www.gelita.com.br/gelatin>> Acesso: em 28 set. 2009.

Química Amtex. Disponível em: <<http://www.amtex.com.co/nuestraempresa.htm>>. Acesso em: 20 ago. 2009.

Química Quantixtrading. Disponível em: < www.quantixtrading.com.br>. Acesso em: 30 set.2009.

KATZBAUER, B. 1998. Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, 59:81-84.

URLACHER, B.; DALBE, B. 1992. Xanthan gum. In: A. IMESON (ed.), *Thickening and Gelling Agents for foods*. Londres, Blackie Academic Professional, p. 206-226.

URLACHER, B.; DALBE, B. 1992. Xanthan gum. In: A. IMESON (ed.), *Thickening and Gelling Agents for foods*. Londres, Blackie Academic Professional, p. 206-226.

VESTERINEN, E. et al. Structural properties in relation to oral enzymatic digestibility of starch gels based on pure starch component and high amylose content. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 16, n. 2, p. 161-167, 2002.

VESTERINEN, E.; MYLLARINEN, P.; FORSSEL, P.; SODERLING, E.; AUTIO, K. Structural properties in relation to oral enzymatic digestibility of starch gels based on pure starch components and high amylose content. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 16, n. 2, p. 161-167, 2002.

URLACHER, B.; DALBE, B. 1992. Xanthan gum. In: A. IMESON (ed.), *Thickening and Gelling Agents for foods*. Londres, Blackie Academic Professional, p. 206-226.