

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DIEGO AIRES DA SILVA

GOMA DE BURITIZEIRO (*Mauritia flexuosa*): CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA, REOLÓGICA E TERMODINÂMICA

Belém, novembro de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DIEGO AIRES DA SILVA

GOMA DE BURITIZEIRO (*Mauritia flexuosa*): CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA, REOLÓGICA E TERMODINÂMICA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

Belém, novembro de 2017

DIEGO AIRES DA SILVA

GOMA DE BURITIZEIRO (*Mauritia flexuosa*): CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA, REOLÓGICA E TERMODINÂMICA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena (FEA/ITEC/UFPA – Orientador)

Prof^a. Dr^a. Luiza Helena Meller da Silva (PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior (PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria (PRODERNAFEQ/UFPA – Membro)

Prof. Dr. José Otávio Carrera Silva Junior (PPGCF/UFPA – Membro)

Dedico este trabalho aos meus pais, minha esposa e meus irmãos.

Agradecimentos

A Deus, pela sua constante presença em minha vida.

Aos meus pais, meus exemplos de honestidade, dedicação e respeito, e aos meus irmãos pela força que me deram em todos os momentos.

À minha esposa Giselle Aires por seu amor, dedicação, companheirismo, e incondicional apoio que me fortaleceram durante essa caminhada. Saiba que tudo é recíproco, te amo!

Ao meu orientador Rosinelson da Silva Pena pela confiança, pelo acompanhamento e paciência na elaboração dos trabalhos. Obrigado.

À Banca examinadora Profa. Dr^a. Luiza Helena Meller da Silva, Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil, Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior, Prof. Dr. Renan Campos Chisté e Prof. Dr. José Otávio Carrera Silva Junior pelas contribuições ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues por ceder o reômetro do LAMEFI para as análises reológicas.

Ao professor Dr. Edinaldo Cunha, pela valiosa contribuição na interpretação das análises térmicas, ao professor Otávio Carrera e Carlos Emerson Costa, por disponibilizar as análises de FT-IR e térmicas, respectivamente.

Aos meus amigos do Laboratório (LAFAMI), Brenda, Mayara, Flávia, Juliana, Wanessa, pela amizade, conselhos, de trabalho em equipe nas faxinas do laboratório e momentos de descontração, que foram imprescindíveis para dar mais leveza ás dificuldades do trabalho, e incentivo para nunca desistir. Ao Welyson e a Evelyn primeiro pela amizade, por contribuírem em algumas análises e na obtenção de matéria-prima. Ao amigo Pedro Henrique Santos pela contribuição no artigo de reologia.

Ao amigo e colega de trabalho Prof. Tonye Gil, pelo apoio na submissão do projeto de pesquisa aprovado, (Edital 043/2016 – FAPESPA) originado desta tese, que nos deu e dará suporte para continuação deste projeto.

Aos meus Alunos e Bolsistas, Victor Hidaka, Rai Bichara, Daniel Figueiredo, Wildson Jedean, Rennson Patrick, Ingred e Ildes, que contribuíram e contribuem no

desenvolvimento deste trabalho muitas vezes voluntário, agradeço pela parceria e aprendizado mútuo que construímos.

A Universidade Federal do Pará, local onde vivi intensamente durante doze anos da minha vida, de onde busquei minha qualificação profissional, de onde conquistei valiosas amizades, onde encontrei o amor da minha vida, de onde aprendi com os melhores professores e procurei extrair as melhores lições que me ajudam hoje a contribuir como profissional da educação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos PPGCTA – UFPA. À PROPESP/UFPA pela tradução dos artigos. Ao CNPq, e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Muito obrigado.

"Aceite todas as críticas, e as separe! As construtivas, guarde-as na caixinha do aprendizado. As destrutivas, guarde-as na caixinha do perdão. Só não aceite àquelas críticas que insinuam que você foi incapaz ao menos de tentar" Próprio autor

Resumo

O buritizeiro é uma planta abundante na Região Norte do Brasil, da família Arecaceae, da qual são utilizados os frutos, as palhas e o caule, para a produção de variados produtos, como alimentos, cosméticos e artesanatos. O buritizeiro apresenta em seu tronco uma exsudato (goma) que protege a planta contra injúrias e ataques microbianos.

O objetivo desta pesquisa foi investigar o polissacarídeo presente no exsudato formado no tronco do buritizeiro, afim de conhecer sua estrutura molecular e a estabilidade térmica, coloidal, reológica e termodinâmica, de dispersões aquosas, visando contribuir para a literatura científica, com dados inéditos sobre essa goma, além de proporcionar o conhecimento para possíveis aplicações tecnológicas e industriais da goma.

Para tal, forma realizadas análises de potencial zeta (ζ), distribuição de tamanho de partículas, assim como, o estudo reológico, de FTIR, RMN de hidrogênio, TG, DSC, e ainda foram obtidos dados de adsorção e dessorção de umidade do produto, em diferentes temperaturas, afim de avaliar o comportamento termodinâmico na interação da goma com a água.

As curvas de fluxo das dispersões aquosas da goma foram bem descritas pelo modelo de Herschel-Bulkley e foram observados dois tipos de comportamentos reológicos para as dispersões, sendo: newtoniano (4 e 5% m/v) e pseudoplástico (8 e 10% m/v). Com distribuição polidispersa a goma de buritizeiro em água mostrou uma tendência de maior estabilidade coloidal em valores de pH acima de 4, semelhante ao observado para algumas variedades de goma arábica. A goma, com características de uma arabinogalactoxilana, apresentou boa estabilidade térmica com temperatura máxima de degradação de 291,97°C; temperatura de transição vítrea de 27°C, e apresentou eventos endotérmicos que vão da ordem de 250,5 a 305,87°C, envolvendo energias de 17,74 e 22,19 kJ/kg, além de eventos com pico máximo de 255,14°C, com entalpias equivalentes a 17,30 kJ/kg.

As isotermas de adsorção e dessorção de umidade da goma de buritizeiro foram classificadas como Tipo II e o aumento da temperatura provocou a diminuição da umidade de equilíbrio, para um mesmo nível de a_w. O efeito de histerese foi pronunciado a 25°C e praticamente suprimido a 55°C. O modelo de Halsey modificado descreveu satisfatoriamente as isotermas de sorção de umidade do produto. Foi observada uma correlação linear entre a entalpia e a entropia dos processos de adsorção e dessorção de umidade da goma de buritizeiro. Os calores isostéricos de adsorção e dessorção de umidade da goma de buritizeiro diminuíram com o aumento da umidade, e atingiram valores equivalente ao calor latente de vaporização da água pura, em umidades superiores a 30 g/100 g bs. O comportamento entrópico observado sugeriu uma forte interação entre as moléculas de água e a goma de buritizeiro. Por sua vez, as propriedades integrais de sorção indicaram um aumento da tensão superficial nos sítios de sorção da goma de buritizeiro devido às moléculas de água adsorvidas, o que foi mais representativo para a dessorção do que para a adsorção. Tanto a adsorção quanto a dessorção de umidade da goma de buritizeiro são processos espontâneos.

Conclui-se, por tanto, que a goma de buritizeiro, apresenta características químicas, reológicas, molecular, e termodinâmica, semelhantes a outras gomas já conhecidas na literatura, a exemplo da goma arábica e goma de cajueiro, entre outras. Por isso, a goma de buritizeiro, pode ser considerada como opção para utilidades em processos tecnológicos nos quais já são utilizadas gomas mencionadas.

Palavras -chave: Mauritia flexuosa, gomas, buritizeiro, reologia, termodinâmica.

Abstract

Buriti tree is an abundant plant in the Northern Region of Brazil, from the Arecaceae family, from which the fruits, the straw and the stem are used to produce various products such as food, cosmetics and handicrafts. The buriti tree presents in its trunk an exudate (gum) that protects the plant against injuries and microbial attacks.

The objective of this research was to investigate the polysaccharide present in the exudate formed in the trunk of buriti tree, in order to know its molecular structure and the thermal, colloidal, rheological and thermodynamic stability of aqueous dispersions, aiming to contribute to the scientific literature, with unpublished data on this gum in addition to providing the knowledge for possible technological and industrial applications of gum.

For this, zeta potential (ζ) analysis, particle size distribution, as well as the rheological study of FTIR, hydrogen NMR, TG, DSC were carried out, and data on adsorption and moisture desorption of the product, in different temperatures, in order to evaluate the thermodynamic behavior in the interaction of gum with water.

The flow curves of the aqueous dispersions of the gum were well described by the Herschel-Bulkley model and two rheological behaviors were observed for the dispersions, being: Newtonian (4 and 5% m/v) and pseudoplastic (8 and 10% m/v). With polydisperse distribution, buriti tree gum in water showed a trend of higher colloidal stability at pH values above 4, similar to that observed for some varieties of gum arabic. The gum, with characteristics of arabinogalactoxylan, presented good thermal stability with maximum degradation temperature of 291.97°C; glass transition temperature of 27°C, and presented endothermic events ranging from 250.5 to 305.87 ° C, involving energies of 17.74 and 22.19 kJ/kg, in addition to events with a maximum peak of 255.14°C, with enthalpies equivalent to 17.30 kJ/kg.

The adsorption and moisture desorption isotherms of buriti tree gum were classified as Type II and the increase in temperature caused the decrease of the equilibrium moisture, to the same level of aw. The hysteresis effect was pronounced at 25° C and practically suppressed at 55° C. The modified Halsey model satisfactorily described the moisture sorption isotherms of the product. A linear correlation was observed between the enthalpy and the entropy of the moisture adsorption and desorption processes of buriti tree gum. The isosteric heats of adsorption and moisture desorption of buriti tree gum decreased with increasing humidity and reached values equivalent to the latent heat of vaporization of pure water at humidities higher than 30 g/100 g bs. The observed entropic behavior suggested a strong interaction between the water molecules and buriti tree gum. In turn, the integral sorption properties indicated an increase in surface tension at the sorption sites of buritizeiro gum due to adsorbed water molecules, which was more representative for desorption than for adsorption. Both adsorption and moisture desorption of buriti tree gum are spontaneous processes.

It is concluded, therefore, that buriti tree gum, has chemical, rheological, molecular, and thermodynamic characteristics, similar to other gums already known in the literature, such as gum arabic and cashew gum, among others. Therefore, buriti tree gum can be considered as an option for utilities in technological processes in which already mentioned gums are used.

Key words: Mauritia flexuosa, gum, buriti tree, rheology, thermodynamics.

Lista de Figuras

CAPÍTULO 2

Figura 1 Árvores de buritizeiro (Mauritia flexuosa)
Figura 2 Exsudato do tronco do buritizeiro. (A) no tronco da árvore; (B) forma seca e
rígida
Figura 3 Fragmento estrutural de goma de Acácia Senegal. (A) esquema e (B) estrutura
tridimensional referente ao fragmento mostrado
Figura 4 Fragmento estrutural de goma ghatti. (A) esquema e (B) estrutura tridimensional
referente ao fragmento mostrado
Figura 5 Fragmento estrutural da goma karaya. (A) esquema e (B) estrutura
tridimensional referente ao fragmento mostrado
Figura 6 Representação tridimensional da heteroxilana, presente na goma de palmeira
Scheelea phalerata (Uricuri), com ligações β -(1-). Ramificações na cadeia principal
em O-2 ou O-3 por unidades de arabinose e xilose
Figura 7 Aspecto das vibrações da molécula observadas em espectroscopia vibracional
de infravermelho
Figura 8 Fluxo de cisalhamento entre placas deslizantes e fixas, separadas por uma
distância h, onde a placa superior move-se com uma velocidade V constante na direção
x
Figura 9 Panorama de importação (A) e exportação (B) de polissacarídeos de origem
vegetal no Brasil, de janeiro de 1997 a dezembro de 2015. (
() Milhões de Dólares
CAPÍTULO 3
Figure 1 ζ potential of buriti tree gum in aqueous dispersion as a function of pH 72
Figure 2 Frequency of particle size distribution of buriti tree gum
Figure 3 Flow and Herschel-Bulkley fitting curves for rheological behavior of 4 (a), 5
(b), 8 (c) and 10% (m/v) (d) aqueous dispersions of buriti tree gum. (\blacksquare) 15°C; (\circ) 20 °C;
(▲) 25 °C; (□) 30°C; (▼) 40°C; — Herschel-Bulkley
Figure 4 Influence of temperature on apparent viscosity of buriti tree gum at 310 s-1. (■)
$4\%(\bullet) 5\%(\blacktriangle) 8\%(\Box) 10\%$

CAPÍTULO 4

Figure 1 Espectros na região no infravermelho da goma de buritizeiro
Figure 2 Espectro 1H-RMN da goma de buritizeiro
Figure 3 Curvas termogravimétricas da goma de buritizeiro
Figure 4 DSC da goma de buritizeiro. (A) Regiões dos ciclos de aquecimento -
resfriamento - aquecimento; (B) Região de 0 a 200 graus mostrando a temperatura de
transição vítrea
Figure 5 DSC da goma de buritizeiro (faixa de temperatura de -10 a 550°C)
CAPÍTULO 5
Figure 1 Moisture (a) adsorption and (b) desorption isotherms of buriti tree gum at (\mathcal{O})
25 °C, (\bigtriangleup) 35 °C, (\diamondsuit) 45 °C, and (\bigtriangleup) 55 °C
Figure 2 Moisture (\Box) adsorption and (\Box) desorption isotherms of buriti tree gum ((a) 25
°C, (b) 35 °C, (c) 45 °C, and (d) 55 °C) fitted by the modified Halsey model (()
adsorption and () desorption)
Figure 3 Isosteric heat (a) and differential entropy (b) of (\Box) adsorption and (\Box)
desorption of buriti tree gum as a function of equilibrium moisture content 115
Figure 4 Spreading pressure of adsorption (a) and desorption (b) process for buriti tree
gum as a function of water activity at (\bigcirc) 25 °C, (\bigcirc) 35 °C, (\diamondsuit) 45 °C, and (\triangle) 55 °C.
Figure 5 Net integral (a) enthalpy and (b) entropy of (\Box) adsorption and (\Box) desorption
of buriti tree gum as a function of equilibrium moisture content at 40 °C 118

Lista de tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 1 Aplicações gomas de várias origens. 30
Tabela 2 Relação de bandas de Transformadas de Fourier de infravermelho, no plano (δ) ;
fora do plano (γ) e estiramento (v) e atribuições referentes a grupos funcionais 40
CAPÍTULO 3
Table 1 Parameters of the Newton, Power Law and Herschel-Bulkley models fitted to
experimental data of aqueous dispersions of buriti tree gum
Table 2 Parameters of the Arrhenius model fitted to experimental data of aqueous
dispersions of buriti tree gum
CAPÍTULO 4
Table 1 Relação de bandas de Transformadas de Fourier de infravermelho, no plano e
atribuições referentes a grupos funcionais da goma de buritizeiro
Table 2 Temperaturas máximas nos termogramas DCS e mudanças de entalpia
associadas ao aquecimento e resfriamento da goma de buritizeiro
CAPÍTULO 5
Table 1 Parameters of mathematical modeling of sorption isotherms of buriti tree gum at
different temperatures

Sumário

ESTRUTURA DA TESE	17
CAPÍTULO 1 1 INTRODUÇÃO	19 19
REFERENCIAS	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
CAPÍTULO 2	24
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
O BURITIZEIRO	24
GOMAS: ORIGEM E DEFINIÇÃO	27
APLICAÇÕES DAS GOMAS	28
ASPECTOS ESTRUTURAIS DAS GOMAS	32
ESTRUTURA DE POLISSACARÍDEOS DE GOMAS DE EXSUDATO	s de
ESPÉCIES DA FAMÍLIA ARECACEAE	35
MÉTODOS ESPECTROSCOPICOS NA CARACTERIZAÇÃO POLISSACARÍDEOS	DE 37
ANÁLISE TÉRMICA DE GOMAS	40
REOLOGIA	42
REOLOGIA DE GOMAS	44
RELAÇÃO TERMODINÂMICA DE COMAS COM A ÁGUA	11
MEDGADO DE COMAGNO DE COMAS COM A AOUA	. 45
	. 46
REFERENCIAS	49
CAPÍTULO 3	64

COLLOIDAL AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF AQUEOU	S
DISPERSIONS OF BURITI TREE (MAURITIA FLEXUOSA) GUM 6	4
ABSTRACT6	5
1 INTRODUCTION	6
2 MATERIAL AND METHODS	7
2.1 OBTAINING AND PURIFYING BURITI TREE GUM6	7
2.2 GUM CENTESIMAL COMPOSITION6	8
2.3 ζ POTENTIAL	8
2.4 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION 6	8
2.5 RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION	8
2.6 RHEOLOGICAL MODELING	9
2.7 STATISTICAL ANALYSIS7	0
3 RESULTS AND DISCUSSION	0
3.1 BG CENTESIMAL COMPOSITION7	0
3.2 BG Z POTENTIAL7	0
3.3 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION7	1
3.4 RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF BG7	2
3.5 INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION ON B	G
RHEOLOGY7	6
4 CONCLUSION7	8
REFERENCES7	9
CAPÍTULO 4	3
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DA GOMA D	E
DUNI I IZEINU (<i>MAUNI I IA F LEAUUSA</i>)	5
	4
1 IN I KUDUÇAU	4
2 MATEKIAL E METUDUS	0
2.1 EXTRAÇAO E PURIFICAÇAO DA GOMA8	6

2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA GOMA	86
2.3 RMN 1H	87
2.4 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	87
2.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	87
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA GOMA BURITIZEIRO	DE 88
3.2 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA HIDROGÊNIO	90
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA GOMA DE BURITIZEIRO	91
3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	92
4 CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS	97
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BURITI (<i>MAURITIA FLEXU</i> TREE GUM	103))))))))))
1 INTRODUCTION	104
2 MATERIAL AND METHODS	. 106
2.1 OBTAINING AND PURIFYING BURITI TREE GUM	106
2.2 BG CENTESIMAL COMPOSITION	107
2.3 BG SORPTION ISOTHERMS	. 107
2.4 SORPTION ISOTHERMS MODEL	. 107
2.5 ISOSTERIC HEAT AND DIFFERENTIAL ENTROPY OF SORPTION	. 108
2.6 ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION THEORY	. 109
2.7 INTEGRAL PROPERTIES	. 110
2.8 STATISTICAL ANALYSIS	111
3 RESULTS AND DISCUSSION	.111
2.1 DC CENTERIMAL COMPOSITION	111

3.2 BG'S SORPTION ISOTHERMS	112
3.3 MATHEMATICAL MODELING OF SORPTION ISOTHERMS	113
3.4 DIFFERENTIAL THERMODYNAMIC PROPERTIES	
3.5 ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION	117
3.6 INTEGRAL THERMODYNAMIC PROPERTIES	117
4 CONCLUSION	119
REFERENCE	121
CAPÍTULO 6	126
CONCLUSÃO	126

ESTRUTURA DA TESE

Este estudo foi organizado em capítulos que estão descritos a seguir. Os mesmos encontram-se disponíveis em suas versões mais atualizadas, por serem artigos que estão em diferentes fases do processo de divulgação (em fase de elaboração, submetidos, aceitos ou publicados).

Capítulo 1 – "Introdução e Objetivos": neste capítulo estão descritos a justificativa do trabalho, bom com o objetivo geral e os objetivos específicos.

Capítulo 2 – "**Revisão Bibliográfica**": Os principais fundamentos teóricos que abrangem este trabalho estão concentrados neste capítulo, e se referem a definições das gomas, aplicações, aspectos estruturais, além do embasamento referente às técnicas de caracterização utilizadas no trabalho, como ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e reologia, todos com ênfase aos polissacarídeos, e uma breve visão do cenário mercadológico de gomas no Brasil e sua relação com a importação e a exportação.

Capítulo 3 – "Comportamento coloidal e reológico da goma do Buritizeiro (*Mauritia flexuosa*) **em meio aquoso":** Este capítulo, é um artigo publicado na revista Emirates Journal of Food and Agriculture. Foi investigado como a temperatura e a concentração da goma obtida do exsudato produzido no tronco do buritizeiro, em dispersão aquosa, influenciam o comportamento reológico do produto, bem como a modelagem matematicamente dos efeitos destas variáveis sobre a viscosidade do produto. Além disso, foi avaliada a influência que cargas superficiais de particulados da goma exercem, quando a mesma se apresenta na forma de dispersões aquosas.

Capítulo 4 – "Caracterização estrutural e térmica da goma de buritizeiro (*Mauritia flexuosa*)": Este capítulo é um manuscrito em preparação a ser submetido para publicação. Foram realizadas análises espectroscópicas como RMN e FT-IR, para caracterizar a estrutura molecular da goma de buritizeiro, além da caracterização térmica, por análises de Termogravimetria (TG); Termogravimetria Derivada (DTG); Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Capítulo 5 – "Propriedades termodinâmicas de sorção de umidade da goma de buritizeiro (*Mauritia flexuosa*)": Este capítulo é um manuscrito aceito para publicação

na Food Science and Technology (Campinas). Teve como objetivo estudar o comportamento higroscópico da goma extraída do tronco do buritizeiro, por meio das isotermas de sorção de umidade, obtidas em diferentes temperaturas; bem como avaliar o ajuste de modelos matemáticos aos dados de sorção e determinar as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais da interação das moléculas de água com o produto, como: entalpia, entropia e energia livre de gibis, envolvidas no processo de adsorção e dessorção de água na goma de buritizeiro.

Capítulo 6 – "Conclusão Geral": Neste capítulo são apontadas as principais conclusões da pesquisa.

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

O ser humano depende das florestas, seja pelos produtos que ela fornece, como madeira, papel, energia e alimento, seja por sua importância na conservação da água, na proteção do solo, no sequestro de carbono ou na manutenção da biodiversidade (CUNHA; et al., 2009). O uso sustentável das florestas é um grande desafio para o mundo e também para o Brasil, que é detentor da segunda maior área florestal do planeta e consequentemente de uma extensa biodiversidade (FURUMO; AIDE, 2017).

Neste vasto rol de diversidade biológica, encontram-se os polissacarídeos, que são biopolímeros muito versáteis em sua composição, também conhecidos como gomas ou hidrocolóides (CUNHA et al., 2017; SIMAS-TOSIN et al., 2017). Podem ser extraídos das raízes, tubérculos, caules, sementes de vegetais e são encontrados na natureza sob as mais diversas formas, exercendo diferentes funções (TORRES et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Os estudos e as aplicações desses biopolímeros têm crescido muito nos últimos anos, em função da demanda, justificada principalmente pelas suas características específicas, que permitem o uso em diversos segmentos industriais (NAJAFABADI et al., 2016; RATHORE et al., 2016; MA; DU; WANG, 2017).

A busca por novas fontes que possam substituir em parte, ou totalmente esses polissacarídeos, podem trazer muitos benefícios econômicos e sociais (MORANTE et al., 2016; JIANG et al., 2017). Apesar disto, o uso de gomas da biodiversidade brasileira na indústria ainda é muito incipiente, sendo que, a maior parte das gomas utilizadas industrialmente são importadas (SIMAS-TOSIN et al., 2017).

A obtenção de novas fontes de gomas pode propiciar, futuramente, um aproveitamento de novas matérias-primas, bem como incentivar uma maior exploração desse mercado (CUNHA et al., 2009). Além disso, a utilização de gomas provenientes de espécies brasileiras pode ajudar a promover o desenvolvimento sustentável, gerando maiores possibilidades de renda para moradores locais (RIBEIRO et al., 2016; SIMAS-TOSIN et al., 2017).

O buritizeiro é uma palmeira da família Arecaceae muito abundante na Região Norte e Nordeste do Brasil (SMITH, 2014). Dele se utiliza o fruto, as folhas e as palhas, nas mais diversas áreas, que vão desde farmacêuticas até artesanais (POLONINI et al., 2012).

Do tronco desta Palmeira, pode-se obter um exsudato proveniente das células secretoras, que protege a planta de injúrias mecânicas, ou de ataque microbiano. Desse exsudato extrai-se um polissacarídeo solúvel em água, que tem capacidade de aumentar a viscosidade quando em solução e formar gel. Este material ainda não foi identificado na literatura científica, o que é uma das motivações do presente trabalho.

A estrutura molecular, física, e química do polissacarídeo que compõem a goma está envolvida diretamente com as características que vão gerar o potencial econômico do produto (NUSSINOVITCH, 2010; NUSSINOVITCH; HIRASHIMA, 2013).

Os pontos destacados justificam a realização da pesquisa, especialmente o fato de existirem poucos estudos com gomas de exsudatos de espécies brasileiras e também pela escassez de estudos com gomas de exsudatos de plantas da família Arecaceae. Adicionalmente, a necessidade de se buscar gomas nacionais com possibilidade de uso pela indústria, em substituição às gomas importadas, como goma arábica, goma guar, goma alfarroba (CUNHA et al., 2009), entre outras, pode incentivar o agronegócio, ajudar no desenvolvimento sustentável, aumentar o número de empregos e gerar uma fonte alternativa de renda. Neste sentido, pretende-se com este trabalho realizar um estudo prospectivo das potencialidades da goma de buritizeiro, com base em suas características físicas, químicas e termodinâmicas, afim de identificar as possíveis aplicações da goma.

REFERENCIAS

CUNHA, A. P.; RIBEIRO, A. C. B.; RICARDO, N. M. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; DÁVILA, L. S. P.; CARDOSO, J. H. L.; RODRIGUES, D. C.; AZEREDO, H. M. C.; SILVA, L. M. A.; BRITO, E. S. Polysaccharides from Caesalpinia ferrea seeds–Chemical characterization and anti-diabetic effects in Wistar rats. **Food Hydrocolloids,** v. 65, p. 68-76, 2017.

CUNHA, P. L. R. D.; PAULA, R. C. M. D.; FEITOSA, J. Polysaccharides from Brazilian biodiversity: an opportunity to change knowledge into economic value. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.

FURUMO, P. R.; AIDE, T. M. Characterizing commercial oil palm expansion in Latin America: land use change and trade. **Environmental Research Letters,** v. 12, n. 2, p. 024008, 2017.

JIANG, G.; HILL, D. J.; KOWALCZUK, M. M.; RADECKA, I. Green Polymer Composites Technology. In: (Ed.): CRC Press Tylor & Francis Group, 2017. ISBN 149871546X.

MA, Q.; DU, L.; WANG, L. Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH3 indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 244, p. 759-766, 6// 2017.

MORANTE, N. et al. Discovery of new spontaneous sources of amylose-free cassava starch and analysis of their structure and techno-functional properties. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 383-395, 2016.

NAJAFABADI, A. A. et al. Novel Biodegradable Cast Film from Cherry Tree Gum, Development, Modification and Characterization. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-9, 2016.

NUSSINOVITCH, A. **Plant gum exudates of the world**. CRC Press, Boca Raton (US), 2010.

NUSSINOVITCH, A.; HIRASHIMA, M. Cooking innovations: using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification. CRC Press, 2013. ISBN 143987588X.

POLONINI, H. C. et al. Amazon native flora oils: in vitro photoprotective activity and major fatty acids constituents. **Rev Bras Farm,** v. 93, n. 1, p. 102-8, 2012.

RATHORE, H. S. et al. Fabrication of biomimetic porous novel sponge from gum kondagogu for wound dressing. **Materials Letters,** v. 177, p. 108-111, 8/15/2016.

RIBEIRO, A. J. et al. Gums' based delivery systems: Review on cashew gum and its derivatives. **Carbohydrate polymers,** v. 147, p. 188-200, 2016.

SIMAS-TOSIN, F. F. et al. Polysaccharides as Green Biodegradable Platforms for Building-up Electroactive Composite Materials: An Overview. **Handbook of Composites from Renewable Materials, Biodegradable Materials,** v. 5, p. 377, 2017. SMITH, N. **Palms and People in the Amazon**. Springer, 2014. ISBN 3319055097. TORRES, M. R. et al. Biological activity of aqueous and organic extracts of seaweeds

from Ceará state, Brazil. Arquivos de Ciências do Mar, v. 38, n. 1-2, p. 55-63, 2017.

ZHANG, C. et al. Antioxidant, antibacterial and anti-aging activities of intracellular zinc polysaccharides from Grifola frondosa SH-05. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 778-787, 2017.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar a goma de buritizeiro, visando acumular informações que apontem este produto como potencial sucedâneo à gomas importadas, atribuindo mais uma utilização para a cultura do buritizeiro e criando alternativa para o mercado nacional de gomas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo 3

- Caracterizar o comportamento coloidal e reológico da goma de buritizeiro;
- Estudar o efeito da temperatura e da concentração sobre a reologia da goma de buritizeiro em dispersão aquosa;
- Obter e caracterizar físico-quimicamente o polissacarídeo extraído do exsudato do tronco do buritizeiro;

Capítulo 4

- Apontar os principais constituintes da estrutura molecular do polissacarídeo da goma de buritizeiro, com base em análises espectroscópicas na região do infravermelho (FT-IR) e da ressonância eletromagnética (H-RMN);
- Estudar o comportamento térmico da goma de buritizeiro por técnicas de termogravimetria (TGA/DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);

Capítulo 5

- Obter isotermas de sorção de umidade para estudar o comportamento higroscópico da goma de buritizeiro;
- Identificar modelos matemáticos que descrevam satisfatoriamente as isotermas de sorção da goma de buritizeiro e verificar a qualidade dos ajustes;
- Estudar o comportamento da entalpia e entropia diferencias e integrais e da energia livre relacionadas com as interações da água com a goma.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O BURITIZEIRO

Conhecido popularmente por buriti, miriti (Brasil), aguaje (Perú), moriche (Venezuela e Colômbia), cananguche e oriche (Colômbia), kikyura, ideui e palmareal (Bolívia), awuara, aete, boche (Guianas), morete (Equador), o Buritizeiro (Mauritia flexuosa L.) (Figura 1), o buritizeiro é uma palmeira que pertence à família Arecaceae e a subfamília Lepidocarycideae (BERNAL et al., 2011; ENDRESS; HORN; GILMORE, 2013). É encontrado em todas as regiões acima citadas, e apresenta grande versatilidade no seu desenvolvimento, podendo crescer em diversos tipos de habitat, como as matas periodicamente inundadas, matas de terra firme ou em áreas baixas e úmidas, a exemplo de áreas de Cerrado do Brasil Central (BROKAMP, 2015).



Figura 1 Árvores de buritizeiro (Mauritia flexuosa). Fonte: Autor.

O buritizeiro é uma palmeira abundante no território brasileiro, e distingue-se por apresentar grande potencial socioeconômico, resultante da aplicação comercial na produção de cera, fibras, além de ser utilizado como matéria-prima na construção de barcos, casas, fabricação de artesanato (VIEIRA et al., 2010; CATTANI; BARUQUE-RAMOS, 2016), e como fonte de alimentos, por ser rico nos minerais cálcio e ferro e nas pró-vitaminas A, B, C e E (DE OLIVEIRA et al., 2013; CÂNDIDO; SILVA; AGOSTINI-COSTA, 2015).

O fruto do buritizeiro (buriti) é consideravelmente importante e possui diversas aplicações na área alimentícia (AQUINO et al., 2012; DOS SANTOS et al., 2015) e farmacêutica (POLONINI et al., 2012), entre outras. Pode ser classificado como um fruto climatérico, que apresenta ponto ótimo de colheita de 210 dias após a antese da planta (momento da abertura das flores) (COSTA; MÔRO; OLIVEIRA, 2009), período em que apresenta elevada concentração de compostos fenólicos e carotenoides (MILANEZ et al., 2016), além de ser fonte de fibras dietéticas (BECKER et al., 2014).

A presença de compostos importantes no buriti (fruto), tem motivado pesquisas variadas, como o elevado poder dos antioxidantes naturais (KOOLEN et al., 2013; FORERO-DORIA et al., 2016), que podem manter uma capacidade antioxidante elevada, mesmo após um processo de secagem (GOMES et al., 2016), bem como, a presença de carotenoides, que podem ter aplicações que vão desde a atividade biológica (CÂNDIDO

et al., 2015), até um potencial material ativo em dispositivos eletrônicos moleculares (LIMA et al., 2016).

Em relação aos carboidratos encontrados na árvore do buritizeiro, tem-se relatos, de investigação acerca dos carboidratos e polissacarídeos provenientes do fruto, como os trabalhos de CANTU-JUNGLES et al. (2015) e CORDEIRO; DE ALMEIDA E IACOMINI (2015), que isolaram e caracterizaram polissacarídeos da parede celular primária do fruto (buriti). Os resultados identificaram grande quantidade de polissacarídeos pécticos nas amostras analisadas, além das potencialidades de utilização das fibras (CATTANI; BARUQUE-RAMOS, 2016).

O buritizeiro apresenta, no tronco, um exsudato (Figura 2) que tem por finalidade a proteção a injurias ou a ataques de micro-organismos (NUSSINOVITCH, 2010; AZIMOVA; GLUSHENKOVA, 2012).



Figura 2 Exsudato do tronco do buritizeiro. (A) no tronco da árvore; (B) forma seca e rígida. **Fonte**: Autor.

A literatura não relata quaisquer informações sobre a estrutura química e molecular, propriedades e aplicação do exsudato extraído do tronco do buritizeiro, fato este, que motivou esta investigação, além de apresentar mais uma alternativa de exploração para essa palmeira da biodiversidade brasileira.

GOMAS: ORIGEM E DEFINIÇÃO

O termo goma é, geralmente utilizado, para definir moléculas hidrofílicas ou hidrofóbicas de alta massa molar, que possuem propriedades coloidais (KURT; CENGIZ; KAHYAOGLU, 2016). Classificadas de acordo com a origem, comportamento e estrutura química, as gomas podem ser oriundas do endosperma de sementes de plantas (goma guar) (GOOCH, 2011a), de exsudatos de plantas (tragacanto), de arbustos ou árvores (goma arábica, goma karaya, goma de cajueiro) (ANDERSON, D. M. W.; BELL; MILLAR, 1974; GOOCH, 2011b; WILLIAMS, 2016; LUO; HU, 2017), de extratos de algas (ágar) (NAZIR; ASGHAR; ASLAM MAAN, 2017), de bactérias (goma xantana), de fonte animal (quitina), entre outras fontes (NUSSINOVITCH, 1997; LAAMAN, 2011; DI PALMA et al., 2017; XU et al., 2017).

Exsudatos vegetais são fluidos que escoam espontaneamente de árvores, decorrente de adaptações a condições climáticas ("gomose fisiológica") ou em resposta a alguma injúria sofrida, seja ela de natureza mecânica, como corte, ou por ação de microorganismos; os quais secam quando expostos ao ar (NUSSINOVITCH, 2010).

O trabalho de HILLIS (2012), descreve em detalhes as diferenças entre materiais exsudatos de troncos de árvores, especificamente entre resinas e gomas, além da formação. O autor define resinas, como sendo materiais compostos em grande parte por terpenóides, podendo conter compostos fenólicos (ácidos cumárico, cafeico, ferúlico), com poucos ácidos graxos e glicerídeos, que podem ser formados dentro de plastídeos, presentes em células epiteliais das plantas (DELL; MCCOMB, 1979) ou ainda sintetizados nos esferossomos, tanto em células de ductos resinosos como em células parenquimáticas (WERKER; FAHN, 1968).

HILLIS (2012) define ainda gomas, como produtos compostos principalmente de carboidratos complexos, solúveis em água, que podem formar géis e mucilagens. Apresentam alta massa molar e podem ser formadas por galactose, arabinose, ramnose, xilose, ácido galacturônico, entre outros. Em algumas espécies são secretadas por organelas presentes nas cascas ou entrecascas, tendo como principal função a proteção da

planta às injúrias provocadas por cortes ou ataque microbiano (SHAH; NAIR; KOTHARI, 1982; NUSSINOVITCH; HIRASHIMA, 2013; MARTÍNEZ et al., 2015).

O interesse em gomas exsudadas de plantas é devido às suas propriedades estruturais e suas funções em produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, têxtil e biomédicos (LI; NIE, 2016). Gomas solúveis em água, também conhecidas como hidrocolóides, são usadas em várias aplicações, tais como: fibras dietéticas, modificadores de textura, agentes gelificantes, espessantes, estabilizantes, emulsificantes, revestimentos, filmes e agente encapsulante (MIRHOSSEINI; TAN, 2010; MARTINETTI et al., 2014; PORTO; CRISTIANINI, 2014). Tem sido observada uma forte tendência da substituição dos materiais sintéticos pelas gomas naturais, devido a não toxicidade, ao baixo custo, a segurança e a disponibilidade (MIRHOSSEINI; AMID, 2012).

APLICAÇÕES DAS GOMAS

As gomas, em geral, expandem-se em água para formar dispersões viscosas. A afinidade pela água, como a exibida pela goma arábica, por exemplo, não é característica de todas as gomas, entretanto, a água é o solvente comum para todas elas. A solubilidade ou intumescência varia com o tipo de goma (PORTO; AUGUSTO; CRISTIANINI, 2015). Elas são ditas solúveis em água quando formam soluções transparentes, como a goma arábica. As insolúveis, representadas pela tragacanto, por exemplo, absorvem água intumescendo em um gel e, com adição suficiente de água, formam uma solução transparente e densa. Existem gomas que possuem um comportamento intermediário, como a goma Pérsia, que são parcialmente solúveis em água (HILLIS, 2012; GHOSH et al., 2015).

As soluções de polissacarídeo são frequentemente caracterizadas por fenômenos de agregação ou precipitação, os quais são provavelmente resultantes da formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (XIAO, M. et al., 2015). As dispersões das gomas possuem características coloidais e exibem estrutura em forma de gel, em uma ampla faixa de concentração (GAO et al., 2016). As dispersões coloidais apresentam baixa tensão superficial, não cristalizam e atuam prevenindo a aglomeração e consequentemente a floculação de partículas finamente divididas. Estas propriedades fazem das gomas produtos extremamente valiosos em processos industriais (PORTO; CRISTIANINI, 2014).

As aplicações de gomas de exsudato de plantas são as mais variadas e estão presentes em vários setores, como no ramo alimentício, em produtos de confeitaria (pirulitos, chocolates, jujubas, pastilhas entre outros), onde há um elevado teor de açúcar e baixa umidade, para prevenir a cristalização do açúcar; em molhos prontos para saladas (espessantes e estabilizadores de emulsão) (PARASKEVOPOULOU; BOSKOU; KIOSSEOGLOU, 2005); em produtos congelados, (massas, picolés, sorvetes) estabilização de misturas (KURT et al., 2016); em produtos desidratados (sucos obtidos por spray dryer), protegendo compostos importantes como vitamina C, antocianinas, e melhorando a solubilidade, ou também como microencapsulantes de aromas e corantes e óleos (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016; GOMEZ-ESTACA et al., 2016), clarificação de vinhos, fixadores de sabor e emulsificantes, em bebidas e produtos cárneos (PIORKOWSKI; MCCLEMENTS, 2014; PAN et al., 2017).

Em funções de adesividade, as gomas são utilizadas como fixadores de bioeletrodos na pele, fixadores de dentadura, aparelhos para ostomias e sistemas de membranas transdérmicas, que realizam a liberação controlada de fármacos pela pele (NUSSINOVITCH, 1997; BEN-ZION; SINGH, B.; SHARMA, 2008; ALVES et al., 2016; VASHISTH et al., 2016). São utilizadas como materiais adesivos nas indústrias de papel e madeira, e em industrias de colas em geral (ANDERS; MERKLE, 1989). As gomas têm aplicabilidade na área farmacêutica, como agente emulsionantes e redutores de partículas em suspensão, laxativos, no preparo de antissépticos, aglutinantes de comprimidos e pílulas e em cosméticos (fixadores de perfumes, abrasivos em produtos de limpeza de pele e repelentes) (GHORI et al., 2014; ROMANO et al., 2015; CHAKRAVORTY et al., 2016; HAMZA, 2016). E na área médica, as gomas são utilizadas no controle da pressão osmótica e na regulação da fuga intravenosa rápida do sal, além de apresentarem atividade contra leshimania e antifúngica (NISHI et al., 2007). A Tabela 1 apresenta algumas aplicações de gomas extraídas de várias origens e seus principais constituintes químicos.

Nome Comum	Nome Científico	Principais constituintes químicos	Aplicação	Referencia
	G	omas obtidas a partir de	e frutos	
Mucilagem de tamareira	Phoenix dactylifera	Frutose, sacarose, manose, glicose e maltose	Ação anticancerígena	(ISHURD; KENNEDY, 2005)
Mucilagem de erva balleeira	Cordia Obliqua	Arabinose, galactose, pirralinose	Expectorante, aglutinante de comprimidos, emulsificante	(DINDA; MUKHARJEE, 2009)
Jaca	Artocarpus heterophyllus	Galactomananas, amido	Estabilizador de suspensões, emulsificante, aglutinante, mucoadesivo.	(KHUNKITTI et al., 2006; SABALE; PATEL; PARANJAPE, 2012)
	Go	mas obtidas a partir de s	sementes	
Goma de tamarindo	Tamarindus indica	Glicose:xilose:galactos e na proporção de 3:2:1	Formulação de comprimidos, suporte biodegradável para liberação controlada de fármaco (cólon), bioadesivo	(DEVESWARAN et al., 2009; MISHRA; KHANDARE, 2011)
Mucilagem de feno-grego	Trigonella foenum- graceum	Galactomananas	Prorpiedades texturais e sensoriais de sopa em pó/ encapsulação de antocianinas.	(RAVINDRAN; MATIA-MERINO, 2009; YOUSEFI et al., 2015)
Goma Locusta	Ceretonia Siliqua	D-galacto-D- manoglicana, celulose, galactomanaa.	Superdesintegrante em sistema de liberação controlada de fármacos	(JENITA et al., 2010; MALIK; ARORA; SINGH, 2011; VENKATARAJUA et al., 2007)
Goma Tara	Caesalpinia spinosa	Manose:galactose na razão 3:1	Embalagens inteligentes para alimentos	(MA; DU; WANG, 2017)
Goma de Espinheiro-da- Virgínia	Gleditsia triacanthos	Galactomanana	Formulação matriz para comprimidos.	(ÜNER; ALTıNKURT, 2004)
Mucilagem de Cassia Tora	Cassia tora	Arabinose e glicose	Estabilizador de suspensão, aglutinante.	(MANN; JAIN; KHARYA, 2007; SINGH, S. et al., 2010)
Goma de flamboyanzinho	Mimosa scabrella	Manose:Galactose (3,65:1)	Fibra dietética, viabilidade probiotica em bebida láctea	(BURITI et al., 2014)
Goma Guar	Ocimum americanum	Xylose, arabinose, rhamnose and galacturonic acids	Filmes de nanocompósito de goma guar	(SAURABH et al., 2015)
Gomas obtidas a partir de exsudatos de troncos de árvores				
Goma de Albizia stipulata Boiv.	<u>Albizia</u> stipulata Boiv.	arabinose, galactose e rhamnose	Propriedades antioxidantes.	(THANZAMI et al., 2015)

Tabela 1 Aplicações gomas de várias origens.

				(Continuação)
Goma Almond	Prunus amygdalus	Aldobionico acid, L- arabinose, L-galactose, D-manose	Emulsionante, estabilizador de suspensão, aglutinante, espessante	(SAROJINI et al., 2010)
Goma de cajueiro e goma da castanha de caju	Anacardium occidentale	Galctose, arabinose, rhamnose, glucose, glucuronic acid	encapsulamento de um extrato lipídico de resíduos de camarão / antinflamatório	(GOMEZ- ESTACA et al., 2016; YAMASSAKI et al., 2015)
Goma de cerejeiro	Prunus Avium	Arabinogalactana	Filme de revestimento	(NAJAFABADI et al., 2016)
Goma de ráfia	Raphia hookeri	Manose e galactose	Anticorrisivo de alumínio em meio ácido	(UMOREN; EBENSO, 2008)
Goma tragacanto	Astragalus gummifer	Ácido D- galacturônico, D- galactose, L-fucose (6- deoxi-L-galactose), D- xilose, L-arabinose, L- ramnose	Catalizador, na produção de nanopartículas	(FARDOOD; RAMAZANI; MORADI, 2017)
Goma Kondagogu	Cochlospermum gossypium	Ramnogalacturonana	Produção de scaffold biocompatível e antimicrobiano para curativos	(RATHORE et al., 2016)
		Gomas obtidas a partir de	e folhas	
Mucilagem de Cocculus	Cocculus hirsutus	Polissacarideos e mateiral gelatinoso	Agente ligante agente gelificante (fármacos)	(RAO, K. M. et al., 2010)
Mucilagem de Hibisco	Hibiscus rosa- sinensis	L-rhamnose, D- galactose, Dgalactouronic acid, and D- glucuronic acid	Liberação controlada de fármacos	(JANI; SHAH, 2008; JENITA et al., 2010)
	Gom	as obtidas a partir de mic	rorganismos	
Goma Curdlana	Agrobacterium spp.	Glicose	Aditivo alimentar, espessante, gelificante	(FLORY, 1953)
Goma Gellana	Sphingomonas spp.	Glicose, ramnose e glucuronato	Etabilizador de emulsão / Hidrogel oftalmico	(FERNÁNDEZ- FERREIRO et al., 2017; VILELA; DA CUNHA, 2016)
Ácido Colanico	Escherichia coli	Fucose, glicose, Glucuronato e galactose	Potencializador de viscosidade	(FLORY, 1953)
Goma Xantana	Xanthomonas spp.	D-glucose, D-manose e ácido glucurônico	Encapsulação de carotenoides para a utilização em iogurtes	(RUTZ et al., 2017)
K30 antígeno	Escherichia coli	Manose, galactose e glucronato	Potencializador de viscosidade/liberação controlada de fármaco	(FLORY, 1953)
Gomas obtidas a partir de tubérculos				
Glucomanana Konjac	Amorphophallus konjac	D-Glicose e D-manose	Agente gelificante, liberação controlada de fármacos	(ALVAREZ- MANCEÑIDO et al., 2008; DAVE; MCCARTHY, 1997)
Taro	Colocasia Esculenta	Galactose e arabinose	Gelificante, mucoadesivo.	(ARORA et al., 2011)

ASPECTOS ESTRUTURAIS DAS GOMAS

Todas as propriedades e aplicações de gomas estão intimamente ligadas as suas estruturas químicas. Gomas podem ser formadas pelos mais variados açúcares, tanto nas cadeias principais, quanto nas cadeias laterais, podendo ser mais ou menos ramificada, o que determina, em geral, a sua complexidade (NUSSINOVITCH; HIRASHIMA, 2013).

Dentre as gomas mais conhecidas e comercializadas (MUJAWAMARIYA; BURGER, 2016), a goma arábica, produzida pela espécie Acacia senegal, apresenta em sua estrutura uma cadeia principal formada por β -D-galactopiranose unidas por ligações (1 \rightarrow 3), alternadas por ligações (1 \rightarrow 6) altamente ramificados, e exibe cadeias laterais constituídas por ácido 4-O-metil-glucurônico (1,5%), ácido glucurônico (17,5%), galactose (39%), arabinose (28%) e ramnose (14%) (DEFAYE; WONG, 1986). ANDERSON; HIRST; STODDART (1966) propuseram a estrutura apresentada na Figura 3 para a goma arábica de *Acácia senegal*. Os autores indicam como possíveis unidades substituintes representadas pelo radical "R", (L-Araf); (L-Araf $^{1}\rightarrow$ ³L-Araf); (β -L-Arap $^{1}\rightarrow$ ³L-Araf); (β -L-Araf); (β -D-Galp $^{1}\rightarrow$ ³L-Araf). Os radicais "R" não são apresentados na Figura 3B.





Figura 3 Fragmento estrutural de goma de Acácia Senegal. (A) esquema e (B) estrutura tridimensional referente ao fragmento mostrado. *Fonte:* Autor.

A goma Ghatti também tem sua importância dentre as gomas de exsudatos, por possuir grande capacidade emulsificante (KANG et al., 2014). É extraída do tronco de *Anogeissus latifolia*, árvore nativa e abundante na índia (NUSSINOVITCH, 2010). Sua estrutura molecular é formada por uma cadeia principal de ligações $(1 \rightarrow 6)$ - β -Galactose, com ramificações substituídas nas posições O-3 e O-4, constituídas de $(1 \rightarrow 2)$ -Araf- $(1 \rightarrow 4)$ -GlcpA- $(1 \rightarrow 6)$ -Galp- $(1 \rightarrow 6)$ -Galp- $(1 \rightarrow .$ As cadeias laterais terminais são formadas por resíduos de arabinosefuranosidio (Araf) e ocasionalmente por ramnopiranosidio (Rhap), arabinopiranosídeo (Arap), galactopiranosídeo (Galp) ou glucuronopiranosídeo (GlcpA) (KANG et al., 2011a; 2011b). A estrutura da goma ghatti é apresentada na Figura 4.



Figura 4 Fragmento estrutural de goma ghatti. (A) esquema e (B) estrutura tridimensional referente ao fragmento mostrado. *Fonte:* (A): Adaptado de KANG et al., (2014) e (B): Autor.

A goma Karaya também está no rol de exsudatos de plantas comercialmente interessantes e é extraída da árvore *Sterculia urens*. Estruturalmente, é um polissacarídeo complexo parcialmente acetilado, composto por 55 – 60% de ramnose e galactose, 8% de grupos acetila, 37 – 40% de resíduos de ácidos urônicos (ácidos galacturonico e glucuronico) (IBRAHIM et al., 2010; MIRHOSSEINI; AMID, 2012). Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 5.



Figura 5 Fragmento estrutural da goma karaya. (A) esquema e (B) estrutura tridimensional referente ao fragmento mostrado. *Fonte:* (A): Adaptado de IBRAHIM et al., (2010) e (B): Autor.

ESTRUTURA DE POLISSACARÍDEOS DE GOMAS DE EXSUDATOS DE ESPÉCIES DA FAMÍLIA ARECACEAE

A Família Arecaceae ou Palmae é formada por uma diversificada variedade de plantas monocotiledôneas encontradas predominantemente em ambientes tropicais e subtropicais, em sua maioria na América do Sul e detém 457 espécies de palmeiras distribuídas em 50 gêneros (SMITH, 2014; BROKAMP, 2015).

Nussinovitch (2010) descreveu de forma geral três tipos de goma provenientes de plantas da Família Arecaceae, com informações sensoriais sobre as mesmas. De acordo com o autor, a goma da palmeira *Borassus flabellifer* é um exsudato vítreo e preto, que incha e é insolúvel em água; a goma de *Cocos nucifera* L. apresenta coloração que vai de castanho claro a vermelho, em água apresenta certa insolubilidade, forma gel, e apresenta uma fraca adesividade; já a goma da *Corypha utan* Lam. apresenta um odor adocicado e coloração marrom, sendo usada na medicina.

Gomas provenientes de exsudato de tronco das palmeiras leque-chinês (*Livistona chinensis*) (MAURER-MENESTRINA et al., 2003) e jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) (SIMAS et al., 2006) apresentaram-se como heteroxilanas, com cadeia principal unida por ligações β -(1 \rightarrow 4), altamente substituídas em O-2 e O-3 por unidades de arabinose, xilose e fucose terminal, como mostra a Figura 4.



Figura 6 Representação tridimensional da heteroxilana, presente na goma de palmeira *Scheelea phalerata* (Uricuri), com ligações β -(1 \rightarrow 4). Ramificações na cadeia principal em O-2 ou O-3 por unidades de arabinose e xilose. *Fonte:* Autor.

O exsudato proveniente da palmeira Uricuri (*Scheelea phalerata*) também foi identificado por SIMAS et al. (2004). Os autores encontraram um polissacarídeo insolúvel em água, com uma estrutura ramificada com unidades de Xilp (~8%) substituída no O-2 e Araf (12%) substituída no O-3, e unidades não redutoras de Araf (15%), Fucp (10%), Xylp (4%) e Arap (6%), como cadeias laterais atreladas a uma cadeia principal composta de Xilp unidas, por ligações β -(1 \rightarrow 4) substituídas no 3-O-(9%), 2-O-(13%).

A estrutura da goma proveniente do exsudato do tronco de coqueiro (*Cocos nucifera*) foi elucidada por SIMAS-TOSIN et al. (2014). Esta goma é uma glucuronoarabinoxilana composta de Fuc, Ara, Xil, GlcpA na razão molar de 7:28:62:3. Também foram encontradas unidades não redutoras substituídas no 3-O (Araf (8%)); 3,4-di-O-(15%); 2,4-di-O (5%) e 2,3,4-tri-O (Xilp 17%), atreladas a uma cadeia principal composta por Xilp unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4).
MÉTODOS ESPECTROSCOPICOS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

"Estrutura é a chave para tudo em química. As propriedades de uma substância dependem dos átomos que ela contém e da maneira como esses átomos estão ligados. Menos óbvia, porém muito poderosa, é a ideia de que alguém com conhecimento de química possa olhar para a fórmula estrutural de uma substância e dizer várias coisas sobre suas propriedades" (CAREY, 2011). "Olhar para a fórmula estrutural" remete-se, inevitavelmente, a utilização de técnicas que auxiliem no conhecimento químico e estrutural das moléculas orgânicas, e nesse contexto, as técnicas espectroscópicas podem ser uma ferramenta de suma importância para cumprir tal função (VAN DE VELDE et al., 2002).

Para o conhecimento das propriedades dos polissacarídeos ou glicoconjugados é fundamental a elucidação e caracterização dos aspectos estruturais e dinâmicos de suas moléculas (BUBB, 2003). A química de carboidratos pode contar com uma das mais eficientes técnicas espectroscópicas na investigação de compostos orgânicos em solução, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que dispõe de métodos avançados, e se torna imprescindível na caracterização de polissacarídeos com estruturas complexas (HOMANS, 1990; WORMALD et al., 2002).

As técnicas de RMN comumente utilizadas são a do hidrogênio (¹H), do carbono treze (¹³C), correlações homonuclear (¹H-¹H), como **COSY** (homonuclear **CO**rrelation **S**petrocop**Y**) e heteronuclear (¹³C-¹H) **HMQC** (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) (DUUS; GOTFREDSEN; BOCK, 2000).

Os dois elementos que são mais comuns nas moléculas orgânicas (carbono e hidrogênio) têm isótopos (¹H e ¹³C) capazes de fornecer espectros de RMN ricos em informações estruturais. Um espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) fornece informações sobre os ambientes dos diversos hidrogênios de uma molécula. Um espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C) faz o mesmo, para os átomos de carbono (BUBB, 2003; CAREY, 2011).

Espectro de RNM de goma nativa do tronco de coqueiro (*Cocos nucifera*), obtida por extração alcalina, apresentou aproximadamente 10 sinais na região anomérica, o que denuncia uma estrutura complexa. Os sinais fizeram referência a presença de unidades de L-Araf (δ 108,6 – 107,0); α -Arap (δ 103,1); β -Xilp (δ 101,6) e ainda α -Fucp e α -Glcp (δ 100,5 – 99,2), ligados em C-4, e terminais redutores ligado em C-5 (SIMAS-TOSIN et al., 2014).

Goma de pessegueiro (*Prunus persica*) também foi considerada como uma molécula complexa, por apresentar 8 sinais na região anomérica (δ 110-90). O sinal principal em δ 103,2 refere-se às unidades de β -D-Galp da cadeia principal e o sinal em δ 102,8 sugere a presença de β -D-GlcAp. Na região de carbono substituído, os sinais em δ 84,1 e em δ 82,0-82,5 referem-se ao C-3 das unidades de α -L-Araf e β -D-Galp 3-O-substituídas, respectivamente (SIMAS, et al., 2008). Esses são exemplos que demonstram que a técnica de RMN é uma ferramenta imprescindível para o conhecimento de polissacarídeos e suas propriedades.

Outra técnica muito utilizada, mesmo antes do advento da espectroscopia de RMN, na identificação estrutural de polissacarídeos é a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (CAREY, 2011). Embora o RMN dê mais informações sobre a estrutura de um composto desconhecido, o infravermelho é importante, por causa da sua utilidade na identificação da presença de determinados grupos funcionais dentro de uma molécula. As unidades estruturais, incluindo os grupos funcionais, vibram de maneiras características e é essa sensibilidade às vibrações de grupos que forma a base da espectroscopia no Infravermelho (KOENIG, 2001).

Os movimentos moleculares são descritos por dois tipos de vibrações que são, a deformação e o estiramento (Figura 7). A deformação provoca uma mudança de ângulo de ligação que pode ocorrer dentro ou fora do plano da molécula e o estiramento é um movimento intermitente linear de modo que a distância interatômica muda constantemente, podendo ser simétrico ou assimétrico (YATES, 2015).



Figura 7 Aspecto das vibrações da molécula observadas em espectroscopia vibracional de infravermelho. Adaptado de Carey (2011).

Ao ser irradiado por luz infravermelha os átomos da estrutura molecular de uma determinada amostra absorvem-na. A vibração ou rotação será dependente do tipo de ligação química a que estes átomos estão conectados (WU, 2013). Na Tabela 2 estão relacionadas algumas bandas de espectroscopia de infravermelho com grupos funcionais presentes em polissacarídeos. É possível perceber também nesta tabela que a FT-IR pode fornecer informações sobre grupos funcionais importantes e característicos em polissacarídeos, na região de impressão digital (WU, 2013; YATES, 2015).

Em polissacarídeos a espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para observar, qualitativamente, possíveis mudanças estruturais. QUELEMES et al. (2017) demonstraram a mudança estrutural da goma de cajueiro quando submetida a reagente de quaternário de amônio, que também melhorou algumas propriedades como a biocompatibilidade e a ação antimicrobiana. FT-IR também foi eficiente para demostrar que a interação de goma arábica e quitosana foi formada por complexos eletrostáticos, resultado da interação entre grupos funcionais (NH³⁺ e –COO⁻) das duas macromoléculas, respectivamente, e melhorou as características viscoelásticas em diferentes pH's demostrando versatilidade do complexo formado para aditivos alimentares (ESPINOSA-ANDREWS et al., 2010).

Bandas	Vibrações associadas	Possíveis atribuições às bandas	Referencias
$\approx 1650 \text{ e} \ 1550 \text{ cm}^{-1}$	v(C=0) $\gamma(CN)$	Amida I e II de proteínas respectivamente	(BARTH, 2007; BARTH; ZSCHERP, 2002)
1640 – 1600 e 1420 cm ⁻¹	0(NH) (CCN) _{deform.} v(C=C) v(COO ⁻)	Ácidos carboxílicos desprotonados a partir de ácidos urônicos	(BOULET; WILLIAMS; DOCO, 2007; MANRIQUE; LAJOLO, 2002)
1444, 1371, 975– 978, e 923 cm ⁻¹	δ(CH ₃) (CH) _{deform.}	Grupos metil ésteres (CH ₃) em pectinas	(SYNYTSYA et al., 2003)
1280 e 1220 cm ⁻¹	δ(CO) δ(NH) δ(C-O) δ(OH) _{COOH} v(C-O-C) v(CN)	Grupos metil ésteres (CH ₃) em pectato	(SYNYTSYA et al., 2003)
$1280 - 1260 \text{ cm}^{-1}$		Ésteres fenólico ligados a grupos de paredes celulares	(SENE et al., 1994)
$\approx 1230 \text{ cm}^{-1}$		Amida III de estruturas secundárias de proteínas	(BARTH; ZSCHERP, 2002; SENE et al., 1994)
Região de impressão digital em polissacarídeos			(KACURAKOVA et al., 2000)
$1155 - 1038 \text{ cm}^{-1}$		Galactana ligadas a cadeia principal β 1→6 Galp	(KACURAKOVA et al., 2000)
$1141 - 1039 \text{ cm}^{-1}$	v(C-O-C) v(C-OH) v(C-O) v(C-C) v(O-CH ₃)	Arabinanas ligadas a cadeia principal e lateral de Araf	(KACURAKOVA et al., 2000)
1139 – 985 cm ⁻¹		Arabinogalactana ligadas a cadeia principal de β 1 \rightarrow 3 Galp e cadeia lateral de α 1 \rightarrow 3 Araf (8%) e β 1 \rightarrow 6 Galp (92%)	(KACURAKOVA et al., 2000)
1140 – 975 cm ⁻¹	(CH ₃) (C ₁ -H) δ(OH) δ(CCH) δ(COH)	Arabinogalacto-ramnoglicana ligadas a cadeia principal β 1→6 Galp (24 %) e α 1→4 Rhap (42%) e cadeia lateral de α-Araf e α 1→5 Arap (34%)	(KACURAKOVA et al., 2000)
$900-870\ { m cm}^{-1}$		Ligações do tipo β entre monossacarídeos	(MATSUHIRO, 1996; YUEN et al., 2009)

Tabela 2 Relação de bandas de Transformadas de Fourier de infravermelho, no plano (δ); fora do plano (γ) e estiramento (v) e atribuições referentes a grupos funcionais.

ANÁLISE TÉRMICA DE GOMAS

Polímeros, sintéticos ou naturais, em sua grande maioria, sofrem degradação quando submetidos a estresse térmico (TIWARI; RAJ, 2015). Isto é atribuído a despolimerização em cadeia, cisões pontuais, ou mesmo eliminação de fragmentos de baixo peso molecular, eventos estes que ocasionam perda de massa em função do aumento da temperatura (CROMPTON, 2013) e provocam efeitos térmicos referentes a

alterações físicas ou químicas, e estão associados a eventos termodinâmicos (TIWARI; RAJ, 2015). Essas alterações de energia e massa podem ser medidas por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), técnicas estas que possibilitam obter informações como modificações na estrutura cristalina, cinética de reação, ponto de fusão e de ebulição, transição vítrea, entre outras (BROWN; GALLAGHER, 2011). Medida da mudança de massa em função da temperatura e/ou do tempo (WENDLANDT, 1974); registro contínuo de massa, submetida a aquecimento e resfriamento (ŠESTÁK, 1984), são definições atribuídas à termogravimetria.

Sendo a combinação de uma microbalança eletrônica com um forno associado a um programador linear de temperatura, a análise termogravimétrica consiste em submeter uma massa conhecida da amostra dentro de um cadinho suspenso por um fio metálico de platina conectado a uma balança, em uma atmosfera modificada (nitrogênio, hélio ou argônio), a uma mudança de temperatura programada por um tempo pré-definido, o que é registrado automaticamente, simultaneamente com a massa da amostra (TURI, 2012).

Na DTG, a derivada da variação de massa (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou do tempo. Nesse método, os patamares observados na TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra e tem como vantagens a indicação exata das temperaturas iniciais e velocidade máxima das reações. A DTG permite uma distinção clara de reações sucessivas não detectadas pela TG, por determinações quantitativas de perda ou ganho de massa que estão associadas com as áreas dos picos (BROWN; GALLAGHER, 2011).

A DSC e a DTA são análises que medem gradientes energéticos entre a amostra e um material de referência submetidos a uma programação de temperatura controlada. A diferença entre as duas análises é que o DSC é um método calorimétrico onde são medidas diferenças de energia, enquanto na DTA são registradas diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referencia (CROMPTON, 2013). A DTA fornece uma análise qualitativa dos eventos térmicos sofridos pela amostra, enquanto a DSC consegue quantificar tais eventos, pois mede o fluxo de calor através de um gradiente de temperatura. (GMEHLING et al., 1995; GMEHLING et al., 1997).

Mudanças na composição, em temperaturas de processamento de alimentos ou em ingredientes resultam em mudanças em transições de fase do produto (MCKENNA; SIMON, 2002). Quantificar as variáveis envolvidas nesses fenômenos, como temperaturas ou grandezas termodinâmicas é importante para a compreensão e controle

em processos como a evaporação, desidratação e congelamento (HAINES, 2012). Responsável por efeitos plastificantes e importante componente de alimentos, a água e suas transições de estado (gasoso ou cristalino) governam esses processos que, juntamente com os parâmetros medidos na transição, podem ser utilizados para a descrição dos efeitos da temperatura nas propriedades físicas (CROMPTON, 2013).

REOLOGIA

A deformação e o fluxo que os materiais sofrem, sob influência de tensões, são estudados pela reologia (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Em termos práticos, pode-se definir três tipos de comportamentos reológicos, referentes aos materiais sólidos, líquidos e viscoelásticos (RAO, 2013). No primeiro (sólidos ideais) ocorre deformação elástica (energia de deformação é recuperada totalmente com a interrupção da tensão), que tem como propriedade reológica principal a elasticidade. Nos líquidos ou fluidos (ideais) há deformação irreversível e ocorre o fluxo sob a ação de tensão, sendo a viscosidade a propriedade mais importante. Entre os sólidos e líquidos, existem os materiais que, dependendo da tensão, da frequência ou da temperatura a que estão expostos, podem apresentar comportamento, ora como líquidos, ora como sólidos; são os materiais viscoelásticos (PHAN-THIEN, 2012).

Considerando um sistema composto por um líquido entre duas placas paralelas, onde o líquido composto por várias camadas (Figura 8); quando a placa superior é movimentada, a camada do líquido, imediatamente em contato com a placa também irá se movimentar, enquanto a camada em contato direto com a placa inferior continuará em repouso. Por sua vez, o movimento das camadas subsequentes do líquido na parte superior se movimentarão em diferentes velocidades, em função das interações moleculares do líquido, gerando assim, um gradiente de velocidade de cisalhamento ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), a qual mede a resistência do líquido ao fluxo, denominada de viscosidade (η) (RAO, 2013).



Figura 8 Fluxo de cisalhamento entre placas deslizantes e fixas, separadas por uma distância h, onde a placa superior move-se com uma velocidade V constante na direção x.

O referido sistema pode ser expresso pela Lei de newton da viscosimetria ($\tau = \eta \dot{\gamma}$), onde τ (tensão de cisalhamento) é uma força medida em Pa (Pascal) aplicada tangencialmente sobre a área do líquido; $\dot{\gamma}$ (taxa de cisalhamento), com unidade s⁻¹, é o gradiente de velocidade nas camadas do líquido e η é a viscosidade, expressa em Pa.s (Pascal.segundo), que pode ser expressa pela razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento (AHMED; PTASZEK; BASU, 2016).

Quando a viscosidade de um fluido não é dependente de $\dot{\gamma}$, o fluido é denominado de Newtoniano. Quando há a dependência com $\dot{\gamma}$, os fluidos são denominados de não-Newtonianos, dentre os quais destacam-se os líquidos pseudoplásticos e os líquidos dilatantes. Um líquido é classificado como pseudoplásticos, quando η diminui com o aumento de $\dot{\gamma}$, devido ao desentrelaçamento das moléculas do líquido; a orientação alinhada em direção ao fluxo permite maior facilidade de escoamento. Soluções de polissacarídeos, em geral, apresentam este tipo de comportamento (PHAN-THIEN, 2012). Para os líquidos dilatantes o comportamento é inverso ao observado para os pseudoplásticos (η aumenta com $\dot{\gamma}$). Para estes tipos de líquidos (pseudoplásticos e dilatantes) pode ser necessária uma tensão inicial mínima (τ_0) para que ocorra a ruptura estrutural do líquido e só então inicie o escoamento (MEWIS, JAN; WAGNER, 2012).

O tempo também pode ter influência sobre o comportamento de líquido nãonewtonianos. Nesse caso, os líquidos são caracterizados como tixotrópicos, quando a viscosidade aparente diminui com a aplicação da tensão e tende a retornar à condição inicial apenas após um tempo de repouso; e reopéticos, quando a viscosidade aparente aumenta com a aplicação da tensão, retornando ao estado inicial após repouso. Esses são os líquidos dependentes do tempo (MEWIS, JOANNES, 1979; RAO, 2013).

Polímeros naturais apresentam especial interesse em estudos reológicos (DEALY; LARSON, 2006). Suas propriedades espessantes, emulsificantes, gelificantes, estabilizadoras, que os capacita para usos nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética, entre outras, são sustentadas por uma série de mecanismos de associação inter e intramolecular, inerente a cada polímero, que apresentam diferentes formas e texturas, levando-os a aplicações particulares em diferentes processos e produtos (LAPSIN; PRICL, 1995).

REOLOGIA DE GOMAS

Dispersão de goma arábica (*Acacia senegal*) 3% (m/v), originária de Países africanos como Sudão, Senegal, Mali entre outras, apresentou comportamento típico de um líquido. SANCHEZ et al., (2002) investigou (G') e G" em goma arábica em que G' é o módulo de armazenamento e indica a parcela de energia proveniente da tensão aplicada que é temporariamente armazenada durante o teste e fornece informações sobre a característica elástica do fluido. Por outro lado, G" é o módulo de perda, e indica a parcela utilizada para iniciar o escoamento e que é transferida de forma irreversível para a forma de calor; fornece informações sobre as características viscosas do fluido (BIRD, et al., 1987). O autor comenta que a goma arábica demonstrou módulo viscoso (G") maior do que o módulo elástico (G'), mas após 5 horas de repouso, as características de gel foram identificadas, demonstrando uma estrutura mais elástica (SANCHEZ et al., 2002).

Dispersão de goma de *Acacia tortuosa*, originária de espécies localizadas na América do Sul (Venezuela) (15% m/v), mostrou módulo elástico (G') maior do que módulo viscoso (G"), indicando a ocorrência de um gel que se tornou progressivamente mais fraco com o aumento de temperatura (MUÑOZ et al., 2007). Nos dois estudos, as gomas apresentaram transição de comportamento newtoniano para não-newtoniano com o aumento da concentração. Em ambos os estudos foi observada a influência das interações estruturais inter e intramoleculares como agentes responsáveis pelas mudanças reológicas (MUÑOZ et al., 2007; SANCHEZ et al., 2002).

O caráter emulsificantes e reológico de goma arábica (*Acacia seyal*) quimicamente modificada (esterificada com anidrido octenilsuccinato (OSA) em várias concentrações) foram medidas por Shi et al. (2017). O estudo revelou que a goma apresentou aumento na capacidade emulsificante e aumento gradativo na viscosidade aparente com o aumento no teor de OSA, indicando boa estabilidade de emulsão e um potencial para o uso da goma como microencapsulante. A interação eletrostática entre goma arábica e a proteína β -conglicinina de soja foi o mecanismo que melhorou a ação

floculante de goma arábica, além de proporcionar maior elasticidade na interface óleo/água da goma, melhorando sua capacidade emulsificante (LI et al., 2017). A interação de goma arábica com amido nativo de tapioca também proporcionou melhora na elasticidade e adesividade do produto (SINGH; GEVEKEA; YADAV, 2016).

Chenlo, moreira e silva (2010) estudaram a reologia de dispersões aquosas de goma tragacanto e goma guar (10 g/L) durante o armazenamento por 47 dias. De modo geral a viscosidade aparente diminuiu significativamente ($\alpha = 0,05$) para os dois sistemas, em baixos valores de $\dot{\gamma}$ (< 10s⁻¹) e manteve-se constante acima deste valor. A diminuição da viscosidade foi menor para goma tragacanto e se estendeu até o 15° dia, e enquanto para goma guar a diminuição ocorreu até o 20° dia.

Misturas de amido de milho (5% m/m) e goma locusta (0; 0,125; 0,25; 0,50 e 1% m/v) foram avaliadas reologicamente por HUSSAIN et al. (2017), os quais constataram que a adição de goma locusta em baixas concentrações (0,125%) mostrou que a dispersão da mistura comportou-se tipicamente como líquido a frequências oscilatórias baixas (0,1 a 10 rad/s) e apresentou aumento de elasticidade, com comportamento tipicamente sólido em concentrações de 0,5 a 1 %, em maiores frequências (15 a 100 rad/s), sugerindo assim potencial de utilização de goma locusta para modificar especificamente a estrutura e textura de produtos à base de amido de milho.

Os resultados de pesquisas apresentados demonstram que são muitas as variáveis que influenciam nas características reológicas das gomas, entre elas a estrutura química fina do polissacarídeo, interações e conformações moleculares o que confirma a importância de se caracterizar a estrutura de novas gomas.

RELAÇÃO TERMODINÂMICA DE GOMAS COM A ÁGUA

As funções derivadas das propriedades físicas e químicas das gomas estão intimamente relacionadas com as interações dos polissacarídeos com a água. A relação entre o teor de água de um produto e a umidade relativa no equilíbrio, a uma temperatura constante, pode ser expressa por meio de curvas características, denominadas de isotermas de sorção de umidade (CHISTÉ et al., 2015; YOGENDRARAJAH et al., 2015). Por sua vez, as propriedades termodinâmicas de sorção, determinadas a partir das isotermas de sorção, fornecem uma melhor compreensão do equilíbrio entre a água e os solutos que compõem o produto, tais como: a afinidade da água com os solutos e a espontaneidade do processo de sorção (FASINA, 2006). Além disso, permitem definir o

conceito de ordem e desordem existente em sistemas água-soluto (RIZVI; BENADO, 1984).

A entalpia diferencial ou calor isostérico líquido de sorção define a quantidade de calor liberado ou absorvido no processo de sorção à pressão constante e é utilizada como indicador da força de ligação entre a água e os solutos do produto (MOREIRA et al., 2008). Quando a este calor é adicionado o calor latente de vaporização da água livre, em determinada temperatura, obtém-se o calor isostérico integral de sorção, que é a energia total necessária para transferir as moléculas de água no estado vapor para uma superfície sólida, ou vice-versa (FASINA, 2006; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2015). Por sua vez, a entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis, correspondentes a um nível específico de energia, e indica o estado de mobilidade das moléculas de água no produto (MOREIRA et al., 2008). A Entropia descreve o grau de desordem e aleatoriedade do movimento das moléculas de água e tem sido utilizada para explicar os modos de sorção da água, em materiais biológicos (MAZZA; LEMAGUER, 1978).

Propriedades termodinâmicas, como a entalpia e a entropia, são necessárias para delinear um processo e para o entendimento qualitativo do estado da água na superfície do alimento. Variações de entalpia fornecem a medida da variação de energia da interação entre as moléculas de água e o adsorvente. A entropia, por sua vez, pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e, consequentemente, com o arranjo espacial da relação água-adsorvente. Assim, a entropia caracteriza o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-adsorvente (XIAO, Q.; TONG, 2013). A energia livre de Gibbs, por sua vez, é influenciada pelas propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia e indica a espontaneidade energética da interação água-adsorvente, fornecendo a medida da disponibilidade de energia do processo. Se o valor desta propriedade for negativo, o processo é espontâneo, e se for positivo, o processo é não-espontâneo. Em sistema com muitos constituintes, como os alimentos e os polissacarídeos, a energia livre de Gibbs não depende apenas da pressão e da temperatura, mas também da quantidade de cada componente (RIZVI, 2005).

MERCADO DE GOMAS NO BRASIL

No Brasil, a grande maioria dos polissacarídeos utilizados industrialmente na área alimentícia, farmacêutica e química são importados de outros países. Um estudo realizado

por CUNHA et al (2009), discorreu sobre o potencial e a necessidade de aplicação industrial dos polissacarídeos da biodiversidade Brasileira. Os autores abordaram no estudo, polissacarídeos extraídos de plantas e sementes ou exsudatos, incluindo as algas (goma guar, alfarroba, alginato, goma arábica, pectina, amido, inulina, agarana, carragenanas), animais (heparina, quitina, quitosana), fungos (glucanas) e bactérias (xantana, dextrana, gelana).

No mesmo estudo foi avaliado o panorama de importação e exportação desses polissacarídeos no Brasil, no período de 1998 a 2007, a partir de dados oficiais coletados do sistema ALICEWEB, que mostra o perfil quantitativo (toneladas) e econômico (dólares, US\$) mensal das importações e exportação de todos os setores e atividades do Brasil. Os dados demonstraram que houve um déficit na balança comercial no segmento de polissacarídeos, naquele período. Em termos práticos, o Brasil importou mais do que exportou esses comódites. Sendo o Brasil detentor da maior biodiversidade do planeta, os autores destacam a grande disponibilidade de fontes dessas gomas, aliadas ao pouco incentivo e interação indústria-instituições de pesquisa que possam elevar o potencial econômico deste segmento.

A partir dos dados oficiais disponibilizados pelo sistema foram compilados os dados apresentados na Figura 9, referente ao perfil quantitativo (toneladas) e econômico (dólares, US\$) das importações e exportação de gomas de origem vegetal de sementes e exsudatos. Os dados indicam um crescimento médio nas importações desses produtos, tanto em termos quantitativos (Figura 9A), quanto monetários (Figura 9B), principalmente para a goma arábica que é um dos maiores representantes das gomas no ramo industrial.



Figura 9. Panorama de importação (A) e exportação (B) de polissacarídeos de origem vegetal no Brasil, de janeiro de 1997 a dezembro de 2015. (■) Toneladas de produto;
(—) Milhões de Dólares. Fonte: Aliceweb.

É fácil perceber que o cenário econômico atual do setor de polissacarídeos no Brasil, não é muito diferente do apresentado por CUNHA et al (2009). Esta tendência, por sua vez, não acompanha a tendência das pesquisas realizadas com fontes de gomas da biodiversidade brasileira, que apontam para um vasto número de pesquisas com estudos que sinalizam para o potencial desses materiais como substituintes das gomas importadas (SOUZA, 2014). Considerando este quadro, é notório e inegável que o Brasil detém um alto potencial de mercado para o setor de polissacarídeos da biodiversidade nacional, sendo necessário um olhar sensível e inovador para este assunto no País.

REFERENCIAS

AHMED, J.; PTASZEK, P.; BASU, S. Advances in Food Rheology and Its Applications. Woodhead Publishing, 2016. ISBN 008100432X.

ALICEWEB. Ministério do Desenvolvimento. **Indústria e Comércio Ex**, Disponível em: < http://www.aliceweb.desenvolvimento.gov.br >. Acesso em: 11/09/2017.

ALVAREZ-MANCEÑIDO, F.; LANDIN, M.; LACIK, I.; MARTÍNEZ-PACHECO, R. Konjac glucomannan and konjac glucomannan/xanthan gum mixtures as excipients for controlled drug delivery systems. Diffusion of small drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 349, n. 1, p. 11-18, 2008.

ALVES, N. O.; DA SILVA, G. T.; WEBER, D. M.; LUCHESE, C.; WILHELM, E. A.; FAJARDO, A. R. Chitosan/poly (vinyl alcohol)/bovine bone powder biocomposites: a potential biomaterial for the treatment of atopic dermatitis-like skin lesions. **Carbohydrate polymers,** v. 148, p. 115-124, 2016.

ANDERS, R.; MERKLE, H. P. Evaluation of laminated muco-adhesive patches for buccal drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 49, n. 3, p. 231-240, 1989.

ANDERSON, D. M. W.; BELL, P. C.; MILLAR, J. R. A. Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**, v. 13, n. 10, p. 2189-2193, 1974/10/01 1974.

ANDERSON, D.; HIRST, E.; STODDART, J. Studies on uronic acid materials. Part XVII. Some structural features of *Acacia senegal* gum (gum arabic). Journal of the Chemical Society C: Organic, p. 1959-1966, 1966.

AQUINO, J. S.; PESSOA, D. C. N. P.; OLIVEIRA, C. E. V.; CAVALHEIRO, J. M. O.; STAMFORD, T. L. M. Processamento de biscoitos adicionados de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L): uma alternativa para o consumo de alimentos fontes de vitamina A na merenda escolar. **Rev. nutr,** v. 25, n. 6, p. 765-774, 2012.

ARORA, G.; MALIK, K.; SINGH, I.; HIGHWAY, C. P. Formulation and evaluation of mucoadhesive matrix tablets of taro gum: Optimization using response surface methodology. **Polimery w medycynie**, v. 41, n. 2, 2011.

AZIMOVA, S. S.; GLUSHENKOVA, A. I. *Acacia senegal* (L.) Willd. Senegal gum (Arabic gum tree, gum arabic acacia). In: AZIMOVA, S. S. e GLUSHENKOVA, A. I.

(Ed.). Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sources. London: Springer London, 2012. p.556-556. ISBN 978-0-85729-323-7.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. An introduction to rheology. Elsevier, 1989. ISBN 0080933696.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics,** v. 1767, n. 9, p. 1073-1101, 2007.

BARTH, A.; ZSCHERP, C. What vibrations tell about proteins. **Quarterly reviews of biophysics**, v. 35, n. 04, p. 369-430, 2002.

BECKER, F. S.; DAMIANI, C.; MELO, A. A. M.; BORGES, P. R. S.; VILAS-BOAS,
E. V. B. Incorporation of buriti endocarp flour in gluten-free whole cookies as potential source of dietary fiber. Plant foods for human nutrition, v. 69, n. 4, p. 344-350, 2014.
BEN-ZION, O.; NUSSINOVITCH, A. Physical properties of hydrocolloid wet glues.
Food Hydrocolloids, v. 11, n. 4, p. 429-442, 1997.

BERNAL, R.; TORRES, C.; GARCÍA, N.; ISAZA, C.; NAVARRO, J.; VALLEJO, M. I.; GALEANO, G.; BALSLEV, H. Palm management in south america. **The Botanical Review,** v. 77, n. 4, p. 607-646, 2011.

BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. **Dynamics of polymeric liquids**. Vol 1, Fluid Mechanics, John Wiley & Sons Inc. USA, 2 nd edition, 1987.

BOULET, J.; WILLIAMS, P.; DOCO, T. A Fourier transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides. **Carbohydrate Polymers,** v. 69, n. 1, p. 79-85, 2007.

BROKAMP, G. Relevance and Sustainability of Wild Plant Collection in NW South America: Insights from the Plant Families Arecaceae and Krameriaceae. Springer, 2015. ISBN 3658086963.

BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. Elsevier, 2011. ISBN 0080556310.

BUBB, W. A. NMR spectroscopy in the study of carbohydrates: Characterizing the structural complexity. **Concepts in Magnetic Resonance Part A,** v. 19, n. 1, p. 1-19, 2003.

BURITI, F. C. A.; SANTOS, K. M. O.; SOMBRA, V. G.; MACIEL, J. S.; TEIXEIRA SÁ, D. M. A.; SALLES, H. O.; OLIVEIRA, G.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; MONTEIRO, A. C. O. M.; MOREIRA, R. A.; EGITO, A. S. Characterisation of partially hydrolysed galactomannan from *Caesalpinia pulcherrima* seeds as a potential dietary fibre. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 512-521, 3// 2014.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, v. 177, p. 313-319, 6/15/2015.

CANTU-JUNGLES, T. M.; ALMEIDA, C. P.; IACOMINI, M.; CIPRIANI, T. R.; CORDEIRO, L. M. C. Arabinan-rich pectic polysaccharides from buriti (*Mauritia flexuosa*): An Amazonian edible palm fruit. **Carbohydrate polymers,** v. 122, p. 276-281, 2015.

CAREY, F. A. Química Orgânica-Vol. 1. AMGH Editora, 2011. ISBN 9788563308221.

CATTANI, I. M.; BARUQUE-RAMOS, J. Brazilian Buriti Palm Fiber (*Mauritia flexuosa* Mart.). In: FANGUEIRO, R. e RANA, S. (Ed.). Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications: From Science to Market. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. p.89-98. ISBN 978-94-017-7515-1.

CHAKRAVORTY, A.; BARMAN, G.; MUKHERJEE, S.; SA, B. Effect of carboxymethylation on rheological and drug release characteristics of locust bean gum matrix tablets. **Carbohydrate polymers,** v. 144, p. 50-58, 2016.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; SILVA, C. Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time. **Journal of Food Engineering,** v. 96, n. 1, p. 107-113, 2010.

CHISTÉ, R. C.; CARDOSO, J. M.; SILVA, D. A. PENA, R. S. Hygroscopic behaviour of cassava flour from dry and water groups. **Ciência Rural**, v. 45, n. 8, p. 1515-1521, 2015.

COMUNIAN, T. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 442-457, 12// 2016.

CORDEIRO, L. M.; DE ALMEIDA, C. P.; IACOMINI, M. Unusual linear polysaccharides: $(1 \rightarrow 5)$ - α -l-Arabinan, $(1 \rightarrow 3)$ - $(1 \rightarrow 4)$ - α -d-glucan and $(1 \rightarrow 4)$ - β -d-xylan from pulp of buriti (*Mauritia flexuosa*), an edible palm fruit from the Amazon region. **Food chemistry**, v. 173, p. 141-146, 2015.

COSTA, R. S.; MÔRO, F. V.; OLIVEIRA, J. D. Influência do momento de coleta sobre a viabilidade de grão de pólen em maracujá-doce (*Passiflora alata* Curtis). **Rev Bras Frutic,** v. 31, p. 956-961, 2009.

CROMPTON, T. R. Thermal methods of polymer analysis. ISmithers, 2013. ISBN 1847356621.

CUNHA, P. L. R. D.; PAULA, R. C. M. D.; FEITOSA, J. Polysaccharides from Brazilian biodiversity: an opportunity to change knowledge into economic value. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.

DAVE, V.; MCCARTHY, S. P. Review of konjac glucomannan. Journal of Environmental Polymer Degradation, v. 5, n. 4, p. 237, 1997.

DE OLIVEIRA, D. M. et al. Flavonoids from leaves of *Mauritia flexuosa*. **Revista Brasileira de Farmacognosia,** v. 23, n. 4, p. 614-620, 2013/07/01 2013.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. Structure and rheology of molten polymers. Hanser, Munich, p. 30-39, 2006.

DEFAYE, J.; WONG, E. Structural studies of gum arabic, the exudate polysaccharide from *Acacia senegal*. **Carbohydrate Research**, v. 150, n. 1, p. 221-231, 1986.

DELL, B.; MCCOMB, A. Plant resins—their formation, secretion and possible functions. Advances in botanical research, v. 6, p. 277-316, 1979.

DEVESWARAN, R.; ABRAHAM, S.; BHARATH, S.; BASAVARAJ, B. V.; FURTADO, S. MADHAVAN, V. Design and characterization of diclofenac sodium tablets containing tamarind seed polysaccharide as release retardant. **International Journal of PharmTech Research**, v. 1, n. 2, p. 191-195, 2009.

DI PALMA, T. M.; MIGLIARDINI, F.; CAPUTO, D.; CORBO, P. Xanthan and κcarrageenan based alkaline hydrogels as electrolytes for Al/air batteries. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 122-127, 2/10/ 2017.

DINDA, S. C.; MUKHARJEE, B. Gum cordia–A new tablet binder and emulsifier. Acta Pharmaceutica Sciencia, v. 51, n. 2, p. 189-198, 2009.

DOS SANTOS, M. F. G.; MAMEDE, R. V. S.; RUFINO, M. S. M.; DE BRITO, E. S.; ALVES, R. E. Amazonian Native Palm Fruits as Sources of Antioxidant Bioactive Compounds. **Antioxidants,** v. 4, n. 3, p. 591-602, 2015.

DUUS, J. Ø.; GOTFREDSEN, C. H.; BOCK, K. Carbohydrate structural determination by NMR spectroscopy: modern methods and limitations. **Chemical Reviews,** v. 100, n. 12, p. 4589-4614, 2000.

ENDRESS, B. A.; HORN, C. M.; GILMORE, M. P. *Mauritia flexuosa* palm swamps: composition, structure and implications for conservation and management. **Forest Ecology and Management**, v. 302, p. 346-353, 2013.

ESPINOSA-ANDREWS, H.; SANDOVAL-CASTILLA, O.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; VERNON-CARTER, E. J.; LOBATO-CALLEROS, C. Determination of the gum Arabic–chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates. **Carbohydrate Polymers,** v. 79, n. 3, p. 541-546, 2010.

FARDOOD, S. T.; RAMAZANI, A.; MORADI, S. Green synthesis of Ni–Cu–Mg ferrite nanoparticles using tragacanth gum and their use as an efficient catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline derivatives. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-8, 2017.

FASINA, O. O. Thermodynamic properties of sweetpotato. J. Food Eng., v. 75, n. 2, p. 149-155, 7// 2006.

FERNÁNDEZ-FERREIRO, A.; SILVA-RODRÍGUEZ, J.; OTERO-ESPINAR, F. J.; GONZÁLEZ-BARCIA, M.; LAMAS, M. J.; RUIBAL, A.; LUACES-RODRÍGUEZ, A.; VIEITES-PRADO, A.; LEMA, I.; HERRANZ, M. In vivo eye surface residence determination by high-resolution scintigraphy of a novel ion-sensitive hydrogel based on gellan gum and kappa-carrageenan. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 2017.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University Press, 1953. ISBN 0801401348.

FORERO-DORIA, O.; GALLEGO, J.; VALDES, O.; PINZON-TOPAL, C.; SANTOS, L. S.; GUZMÁN, L. Relationship between oxidative stability and antioxidant activity of oil extracted from the peel of *Mauritia flexuosa* fruits. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 3, p. 2173-2178, 2016.

GAO, Z.; FANG, Y.; CAO, Y.; LIAO, H.; NISHINARI, K.; PHILLIPS, G. O. Hydrocolloid-food component interactions. **Food Hydrocolloids**, 2016.

GHORI, M. U.; ALBA, K.; SMITH, A. M.; CONWAY, B. R.; KONTOGIORGOS, V. Okra extracts in pharmaceutical and food applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 342-347, 2014.

GHOSH, K.; RAY, S.; GHOSH, D.; RAY, B. Chemical structure of the arabinogalactan protein from gum ghatti and its interaction with bovine serum albumin. **Carbohydrate polymers,** v. 117, p. 370-376, 2015.

GOMES, S. M. C.; GHICA, M. E.; RODRIGUES, I. A.; SOUZA GIL, E.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Flavonoids electrochemical detection in fruit extracts and total antioxidant capacity evaluation. **Talanta**, v. 154, p. 284-291, 2016.

GOMEZ-ESTACA, J.; COMUNIAN, T. A.; MONTERO, P.; FERRO-FURTADO, R.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Encapsulation of an astaxanthin-containing lipid extract

from shrimp waste by complex coacervation using a novel gelatin–cashew gum complex. **Food Hydrocolloids,** v. 61, p. 155-162, 12// 2016.

GOOCH, J. W. Guar Gum. In: GOOCH, J. W. (Ed.). Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York, NY: Springer New York, 2011a. p.351-351. ISBN 978-1-4419-6247-8.

GOOCH, J. W. Tragacanth. In: GOOCH, J. W. (Ed.). Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York, NY: Springer New York, 2011b. p.758-758. ISBN 978-1-4419-6247-8.

HAINES, P. J. Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9401113246.

HAMZA, S. M. Preparation of Mosquito Repellent Cream Using Gum Arabic and
Ocimum Basilicum L. Oil (Rehan). 2016. Sudan University of Science and Technology
HILLIS, W. E. Heartwood and tree exudates. Springer Science & Business Media,
2012. ISBN 3642725341.

HOMANS, S. Oligosaccharide conformations: Application of NMR and energy calculations. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,** v. 22, n. 1, p. 55-81, 1990.

HUSSAIN, R.; SINGH, A.; VATANKHAH, H.; RAMASWAMY, H. S. Effects of locust bean gum on the structural and rheological properties of resistant corn starch. **Journal of Food Science and Technology**, p. 1-9, 2017.

IBRAHIM, N. A.; ABO-SHOSHA, M. H.; ALLAM, E. A.; EL-ZAIRY, E. M. New thickening agents based on tamarind seed gum and karaya gum polysaccharides. **Carbohydrate Polymers,** v. 81, n. 2, p. 402-408, 2010.

ISHURD, O.; KENNEDY, J. F. The anti-cancer activity of polysaccharide prepared from Libyan dates (*Phoenix dactylifera* L.). **Carbohydrate Polymers,** v. 59, n. 4, p. 531-535, 2005.

JANI, G. K.; SHAH, D. P. Assessing Hibiscus rosa-sinensis Linn as an excipient in sustained-release tablets. **Pharmaceutical Technology**, v. 32, n. 1, 2008.

JENITA, J. J. L.; VIJAYA, K.; SUMA, R.; RAJ, B.; SIDDIQCA, A. Formulation and evaluation of compression coated tablets of mesalazine for colon delivery. **International Journal of PharmTech Research**, v. 2, n. 1, p. 535-541, 2010.

KACURAKOVA, M.; CAPEK, P.; SASINKOVA, V.; WELLNER, N.; EBRINGEROVA, A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic

polysaccharides and hemicelluloses. Carbohydrate polymers, v. 43, n. 2, p. 195-203, 2000.

KANG, J.; CUI, S. W.; PHILLIPS, G. O.; CHEN, J.; GUO, Q.; WANG, Q. New studies on gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) part II. Structure characterization of an arabinogalactan from the gum by 1D, 2D NMR spectroscopy and methylation analysis. **Food Hydrocolloids,** v. 25, n. 8, p. 1991-1998, 2011a.

KANG, J.; CUI, S. W.; PHILLIPS, G. O.; CHEN, J.; GUO, Q.; WANG, Q. New studies on gum ghatti (Anogeissus latifolia) Part III: Structure characterization of a globular polysaccharide fraction by 1D, 2D NMR spectroscopy and methylation analysis. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1999-2007, 2011b.

KANG, J.; GUO, Q.; PHILLIPS, G. O.; CUI, S. W. Understanding the structure– emulsification relationship of gum ghatti–A review of recent advances. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 187-195, 2014.

KHUNKITTI, W.; AROMDEE, C.; VORARAT, S.; CHITROPAS, P. Potential of jack fruit starch for use as suspending agent and emulsifying agent. Warasan Songkhla Nakharin (Sakha Witthayasat lae Technology), 2006.

KOENIG, J. L. Infrared and Raman spectroscopy of polymers. iSmithers Rapra Publishing, 2001. ISBN 1859572847.

KOOLEN, H. H. F.; DA SILVA, F. M. A.; GOZZO, F. C. DE SOUZA, A. Q. L.; DE SOUZA, A. D. L. Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by UPLC–ESI-MS/MS. Food Research International, v. 51, n. 2, p. 467-473, 5// 2013.

KURT, A.; CENGIZ, A.; KAHYAOGLU, T. The effect of gum tragacanth on the rheological properties of salep based ice cream mix. **Carbohydrate polymers,** v. 143, p. 116-123, 2016.

LAAMAN, T. R. Hydrocolloids: Fifteen practical tips. Hydrocolloids in Food Processing, p. 1-17, 2011.

LAPSIN, R.; PRICL, S. Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications. **Blackie, London**, 1995.

LI, J. M.; NIE, S. P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids,** v. 53, p. 46-61, 2016.

LI, W.; WANG, Y.; ZHAO, H.; HE, Z.; ZENG, M.; QIN, F.; CHEN, J. Effects of soluble soy polysaccharides and gum arabic on the interfacial shear rheology of soy β -conglycinin at the air/water and oil/water interfaces. **Food Hydrocolloids**, 2017.

LIMA, I. T.; PRADO, A. S.; MARTINS, J. B. L.; OLIVEIRA NETO, P. H.; CESCHIN, A. M.; DA CUNHA, W. F.; DA SILVA FILHO, D. A. Improving the Description of the Optical Properties of Carotenoids by Tuning the Long-Range Corrected Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 27, p. 4944-4950, 2016.

LUO, Y.; HU, Q. 7 - Food-derived biopolymers for nutrient delivery A2 - Grumezescu, Alexandru Mihai. In: (Ed.). **Nutrient Delivery**: Academic Press, 2017. p.251-291. ISBN 5.

MA, Q.; DU, L.; WANG, L. Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH3 indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 244, p. 759-766, 6// 2017.

MALIK, K.; ARORA, G.; SINGH, I. Locust bean gum as superdisintegrant–Formulation and evaluation of nimesulide orodispersible tablets. **Polimery w medycynie,** v. 41, n. 1, p. 17-28, 2011.

MANN, A.; JAIN, N.; KHARYA, M. Evaluation of the suspending properties of *Cassia tora* mucilage on sulphadimidine suspension. **Asian J Exp Sci,** v. 21, n. 1, p. 63-67, 2007. MANRIQUE, G. D.; LAJOLO, F. M. FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit. **Postharvest Biology and Technology,** v. 25, n. 1, p. 99-107, 2002.

MARTINETTI, L.; MANNION, A. M.; VOJE JR, W. E.; XIE, R.; EWOLDT, R. H.; MORGRET, L. D.; BATES, F. S.; MACOSKO, C. W. A critical gel fluid with high extensibility: The rheology of chewing gum. **Journal of Rheology**, v. 58, n. 4, p. 821-838, 2014.

MARTÍNEZ, M.; BELTRÁN, O.; RINCÓN, F.; DE PINTO, G. L.; IGARTUBURU, J. M. New structural features of *Acacia tortuosa* gum exudate. **Food chemistry,** v. 182, p. 105-110, 2015.

MATSUHIRO, B. Vibrational spectroscopy of seaweed galactans. Hydrobiologia, v. 326, n. 1, p. 481-489, 1996.

MAURER-MENESTRINA, J.; SASSAKI, G. L.; SIMAS, F. F. GORIN, P. A. J.; IACOMINI, M. Structure of a highly substituted β -xylan of the gum exudate of the palm *Livistona chinensis* (Chinese fan). **Carbohydrate research,** v. 338, n. 18, p. 1843-1850, 2003.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Water Sorption Properties of Yellow Globe Onion (*Allium cepa* L.). Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, v. 11, n. 4, p. 189-193, 10// 1978.

MCKENNA, G. B.; SIMON, S. L. The glass transition: Its measurement and underlying physics. Handbook of thermal analysis and calorimetry, v. 3, p. 49-109, 2002.

MEWIS, J. Thixotropy-a general review. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 6, n. 1, p. 1-20, 1979.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Colloidal suspension rheology. Cambridge University Press, 2012. ISBN 0521515998

MILANEZ, J. T.; NEVES, L. C.; DA SILVA, P. M. C.; BASTOS, V. J.; SHAHAB, M.; COLOMBO, R. C.; ROBERTO, S. R. Pre-harvest studies of buriti (*Mauritia flexuosa* LF), a Brazilian native fruit, for the characterization of ideal harvest point and ripening stages. **Scientia Horticulturae**, v. 202, p. 77-82, 2016.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. Food Research International, v. 46, n. 1, p. 387-398, 2012.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P. Effect of various hydrocolloids on physicochemical characteristics of orange beverage emulsion. Journal of Food, Agriculture & Environment, v. 8, n. 2, p. 308-313, 2010.

MISHRA, M.; KHANDARE, J. Evaluation of tamarind seed polysaccharide as a biodegradable carrier for colon specific drug delivery. **International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences,** v. 3, n. 1, p. 139-142, 2011.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 4, p. 514-521, 10// 2008.

MUJAWAMARIYA, G.; BURGER, K. Private Versus Communal Tenure Systems in Gum Arabic Collection. In: (Ed.). **Dryland Forests**: Springer, 2016. p.53-69.

MUÑOZ, J.; RINCON, F.; ALFARO, M. C.; ZAPATA, I.; DE LA FUENTE, J.; BELTRÁN, O.; DE PINTO, G. L. Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. **Carbohydrate Polymers,** v. 70, n. 2, p. 198-205, 2007.

NAJAFABADI, A. A.; ASKARI, G.; MOUSAVI, M.; EMAMDJOMEH, Z. Novel Biodegradable Cast Film from Cherry Tree Gum, Development, Modification and Characterization. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-9, 2016.

NAZIR, A.; ASGHAR, A.; ASLAM MAAN, A. Chapter 13 - Food Gels: Gelling Process and New Applications A2 - Ahmed, J. In: PTASZEK, P. e BASU, S. (Ed.). Advances in

Food Rheology and its Applications: Woodhead Publishing, 2017. p.335-353. ISBN 978-0-08-100431-9.

NISHI, K. K.; ANTONY, M.; MOHANAN, P. V.; ANILKUMAR, T. V.; LOISEAU, P. M.; JAYAKRISHNAN, A. Amphotericin B-gum arabic conjugates: synthesis, toxicity, bioavailability, and activities against Leishmania and fungi. **Pharmaceutical research**, v. 24, n. 5, p. 971-980, 2007.

NUSSINOVITCH, A. Hydrocolloid applications: gum technology in the food and other industries. 1997.

NUSSINOVITCH, A. **Plant gum exudates of the world**. CRC Press, Boca Raton (US), 2010.

NUSSINOVITCH, A.; HIRASHIMA, M. Cooking innovations: using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification. CRC Press, 2013. ISBN 143987588X.

PAN, T.; GUO, H.; LI, Y.; SONG, J.; REN, F. The effects of calcium chloride on the gel properties of porcine myosin–κ-carrageenan mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 467-477, 2// 2017.

PARASKEVOPOULOU, A.; BOSKOU, D.; KIOSSEOGLOU, V. Stabilization of olive oil–lemon juice emulsion with polysaccharides. **Food Chemistry,** v. 90, n. 4, p. 627-634, 2005.

PHAN-THIEN, N. Understanding viscoelasticity: an introduction to rheology. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 3642329586.

PIORKOWSKI, D. T.; MCCLEMENTS, D. J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 5-41, 2014.

POLONINI, H. C.; GONÇALVES, K. M.; GOMES, T. B. B.; BRANDÃO, M. A. F.; CHAVES, M. G. A. F.; RAPOSO, NÁDIA R. B. Amazon native flora oils: in vitro photoprotective activity and major fatty acids constituents. **Rev Bras Farm,** v. 93, n. 1, p. 102-8, 2012.

PORTO, B. C.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. A comparative study between technological properties of cashew tree gum and arabic gum. **Journal of Polymers and the Environment,** v. 23, n. 3, p. 392-399, 2015.

PORTO, B. C.; CRISTIANINI, M. Evaluation of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.) emulsifying properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1325-1331, 2014.

QUELEMES, P. V.; DE ARAÚJO, A. R.; PLÁCIDO, A.; DELERUE-MATOS, C.; MACIEL, J. S.; BESSA, L. J.; OMBREDANE, A. S.; JOANITTI, G. A.; SOARES, M. J. S.; EATON, P. Quaternized cashew gum: An anti-staphylococcal and biocompatible cationic polymer for biotechnological applications. **Carbohydrate Polymers,** v. 157, p. 567-575, 2017.

RAO, A. **Rheology of fluid, semisolid, and solid foods: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1461492300.

RAO, K. M.; GNANAPRAKASH, K.; BADARINATH, A. V.; CHETTY, C. M.; ALAGUSUNDARAM, M. Preparation and evaluation of flurbiprofen gel; mucilage of *Cocculus hirsutus* leaf powder as gel base. **International Journal of PharmTech Research**, v. 2, n. 2, p. 1578-1583, 2010.

RATHORE, H. S.; SARUBALA, M.; RAMANATHAN, G.; SINGARAVELU, S.; RAJA, M. D.; GUPTA, S.; SIVAGNANAM, U. T. Fabrication of biomimetic porous novel sponge from gum kondagogu for wound dressing. **Materials Letters,** v. 177, p. 108-111, 8/15/2016.

RAVINDRAN, G.; MATIA-MERINO, L. Starch–fenugreek (*Trigonella foenumgraecum* L.) polysaccharide interactions in pure and soup systems. Food Hydrocolloids, v. 23, n. 3, p. 1047-1053, 5// 2009.

RIZVI, S. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. In: (Ed.). EngineeringProperties of Foods, Third Edition: CRC Press, 2005. (Food Science and Technology).ISBN 978-0-8247-5328-3.

RIZVI, S.; BENADO, A. Thermodynamic properties of dehydrated foods. Food Technology (USA), 1984.

ROMANO, I.; AYADI, F.; RIZZELLO, L.; SUMMA, M.; BERTORELLI, R.; POMPA, P. P.; BRANDI, F.; BAYER, I. S.; ATHANASSIOU, A. Controlled antiseptic/eosin release from chitosan-based hydrogel modified fibrous substrates. **Carbohydrate polymers,** v. 131, p. 306-314, 2015.

RUTZ, J. K.; BORGES, C. D.; ZAMBIAZI, R. C.; CRIZEL-CARDOZO, M. M.; KUCK, L S.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems. **Food Chemistry**, v. 220, p. 59-66, 4/1/2017.

SABALE, V.; PATEL, V.; PARANJAPE, A. Isolation and characterization of jackfruit mucilage and its comparative evaluation as a mucoadhesive and controlled release component in buccal tablets. **International journal of pharmaceutical investigation**, v. 2, n. 2, p. 61, 2012.

SANCHEZ, C.; RENARD, D.; ROBERT, P.; SCHMITT, C.; LEFEBVRE, J. Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. **Food hydrocolloids,** v. 16, n. 3, p. 257-267, 2002.

SAROJINI, S.; KUNAM, D. S.; MANAVALAN, R.; JAYANTHI, B. Effect of natural almond gum as a binder in the formulation of diclofenac sodium tablets. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research (IJPSR),** v. 1, n. 3, p. 55-60, 2010. SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; BAHADUR, J.; MAZUMDER, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Mechanical and barrier properties of guar gum based nano-composite films. **Carbohydrate Polymers,** v. 124, p. 77-84, 6/25/ 2015.

SENE, C. F. B.; MCCANN, M. C.; WILSON, R. H.; GRINTER, R. Fourier-transform Raman and Fourier-transform infrared spectroscopy (an investigation of five higher plant cell walls and their components). **Plant Physiology**, v. 106, n. 4, p. 1623-1631, 1994.

ŠESTÁK, J. Thermal analysis: their measurements and theoretical thermal analysis. **Part D, Thermophysical properties of solids**. Elsevier, 1984. ISBN 0444996532.

SHAH, J.; NAIR, G.; KOTHARI, I. Ultrastructural Changes in the Gum-Resin Ducts of the Bark of Commiphora Wightii (Arnott) Bhandari* Induced by Mechanical Injury. **IAWA Journal**, v. 3, n. 3-4, p. 185-192, 1982.

SHI, Y.; LI, C.; ZHANG, L.; HUANG, T.; MA, D.; TU, Z.; WANG, H.; XIE, H.; ZHANG, N.; OUYANG, B. Characterization and emulsifying properties of octenyl succinate anhydride modified *Acacia seyal* gum (gum arabic). **Food Hydrocolloids,** v. 65, p. 10-16, 2017.

SIMAS, F. F.; GORIN, P. A. J.; GUERRINI, M.; NAGGI, A.; SASSAKI, G. L.; DELGOBO, C.; L.; IACOMINI, M. Structure of a heteroxylan of gum exudate of the palm *Scheelea phalerata* (uricuri). **Phytochemistry**, v. 65, n. 16, p. 2347-2355, 2004.

SIMAS, F. F.; GORIN, P. A. J.; WAGNER, R.; SASSAKI, G. L.; BONKERNER, A.; IACOMINI, M. Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*). **Carbohydrate Polymers,** v. 71, n. 2, p. 218-228, 2008.

SIMAS, F. F.; MAURER-MENESTRINA, J.; REIS, R. A.; SASSAKI, G. L.; IACOMINI, M.; GORIN, P.A. J. Structure of the fucose-containing acidic heteroxylan from the gum exudate of *Syagrus romanzoffiana* (Queen palm). **Carbohydrate polymers,** v. 63, n. 1, p. 30-39, 2006.

SIMAS-TOSIN, F. F.; BARRAZA, R. R.; MARIA-FERREIRA, D.; WERNER, M. F. P.; BAGGIO, C. H.; WAGNER, R.; SMIDERLE, F. R.; CARBONERO, E. R.; SASSAKI, G. L.; IACOMINI, M. Glucuronoarabinoxylan from coconut palm gum exudate: Chemical structure and gastroprotective effect. **Carbohydrate polymers,** v. 107, p. 65-71, 2014.

SINGH, A.; GEVEKEA, D. J.; YADAV, M. P. Improvement of rheological, thermal and functional properties of tapioca starch by using gum arabic. **LWT-Food Science and Technology**, 2016.

SINGH, B.; SHARMA, N. Development of novel hydrogels by functionalization of sterculia gum for use in anti-ulcer drug delivery. **Carbohydrate polymers,** v. 74, n. 3, p. 489-497, 2008.

SINGH, S.; BOTHARA, D. S. B.; SINGH, S.; PATEL, R. D.; MOHOBIA, N. K. Pharmaceutical characterization of *Cassia tora* of seed mucilage in tablet formulations. **Scholars Research Library**, v. 2, n. 5, p. 54-61, 2010.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Thermodynamic study of water sorption and water barrier properties of nanocomposite films based on brea gum. **Applied Clay** Science, v. 108, p. 144-148, 5// 2015.

SMITH, N. Palms and People in the Amazon. Springer, 2014. ISBN 3319055097.

SOUZA, A. C. R. D. Contribuição para uso da goma de cajueiro como um insumo industrial. 2014.

SYNYTSYA, A.; ČOPÍKOVÁ, J.; MATĚJKA, P.; MACHOVIČ, V. Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins. **Carbohydrate Polymers,** v. 54, n. 1, p. 97-106, 2003.

THANZAMI, K.; MALSAWMTLUANGI, C.; LALHLENMAWIA, H.; SEELAN, T. V.; PALANISAMY, S.; KANDASAMY, R.; PACHUAU, L. Characterization and in vitro antioxidant activity of *Albizia stipulata* Boiv. gum exudates. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 80, p. 231-239, 9// 2015.

TIWARI, A.; RAJ, B. Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials. John Wiley & Sons, 2015. ISBN 1119117690.

TURI, E. Thermal characterization of polymeric materials. Elsevier, 2012. ISBN 0323141889.

UMOREN, S.; EBENSO, E. Studies of the anti-corrosive effect of *Raphia hookeri* exudate gum-halide mixtures for aluminium corrosion in acidic medium. **Pigment & Resin Technology,** v. 37, n. 3, p. 173-182, 2008.

ÜNER, M.; ALT1NKURT, T. Evaluation of honey locust (*Gleditsia triacanthos* Linn.) gum as sustaining material in tablet dosage forms. **Il Farmaco**, v. 59, n. 7, p. 567-573, 2004.

VAN DE VELDE, F.; KNUTSEN, S. H.; USOV, A. I.; ROLLEMA, H. S.; CEREZO, A. S. 1 H and 13 C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. **Trends in Food Science & Technology,** v. 13, n. 3, p. 73-92, 2002.

VASHISTH, P.; NIKHIL, K.; ROY, P.; PRUTHI, P. A.; SINGH, R. P.; PRUTHI, V. A novel gellan–PVA nanofibrous scaffold for skin tissue regeneration: Fabrication and characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 136, p. 851-859, 2016.

VENKATARAJUA, M. P.; GOWDAA, D. V.; RAJESHB, K. S.; SHIVAKUMARA, H. G. Xanthan and locust bean gum (from *Ceratonia siliqua*) matrix tablets for oral controlled delivery of propranolol hydrochloride. **Asian journal of pharmaceutical sciences,** v. 2, n. 6, p. 239-248, 2007.

VIEIRA, R. F.; AGOSTINI-COSTA, T.; SILVA, D. B.; FERREIRA, F. R.; SANO, S.
M. Frutas nativas da região Centro-oeste do Brasil. Embrapa Informação Tecnológica:
Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2010. ISBN 857383482X.

VILELA, J. A. P.; DA CUNHA, R. L. High acyl gellan as an emulsion stabilizer. **Carbohydrate polymers,** v. 139, p. 115-124, 2016.

WENDLANDT, W. W. **Thermal methods of analysis**. Wiley-Interscience. New York, 1974. ISBN 047193366X.

WERKER, E.; FAHN, A. Site of Resin Synthesis in Cells of Pinus halepensis Mill. **Nature,** v. 218, p. 388-389, 1968.

WILLIAMS, P. A. Polysaccharide Ingredients: Gum Arabic. In: (Ed.). Reference Mod ule in Food Science: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-08-100596-5.

WORMALD, M. R.; PETRESCU, A. J.; PAO, Y. L.; GLITHERO, A.; ELLIOTT, T.; DWEK, R. A. Conformational studies of oligosaccharides and glycopeptides: complementarity of NMR, X-ray crystallography, and molecular modelling. **Chemical Reviews,** v. 102, n. 2, p. 371-386, 2002.

WU, X. Infrared Spectroscopy. In: DUBITZKY, W.;WOLKENHAUER, O., et al (Ed.).
Encyclopedia of Systems Biology. New York, NY: Springer New York, 2013. p.1033-1033. ISBN 978-1-4419-9863-7.

XIAO, M.; DAI, S.; WANG, L.; NI, X.; YAN, W.; FANG, Y.; CORKE, H.; JIANG, F. Carboxymethyl modification of konjac glucomannan affects water binding properties. **Carbohydrate Polymers,** v. 130, p. 1-8, 10/5/ 2015.

XIAO, Q.; TONG, Q. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan– sodium alginate based edible films. **Food Research International,** v. 54, n. 2, p. 1605-1612, 12// 2013.

XU, J.; HE, Z.; ZENG, M.; LI, B.; QIN, F.; WANG, L.; WU, S.; CHEN, J. Effect of xanthan gum on the release of strawberry flavor in formulated soy beverage. **Food Chemistry**, v. 228, p. 595-601, 2017.

YAMASSAKI, F. T.; LENZI, R. M.; CAMPESTRINI, L. H.; BOVO, F.; SEYFRIED, M.; SOLDERA-SILVA, A.; STEVAN-HANCKE, F. R.; ZAWADZKI-BAGGIO, S. F.; PETTOLINO, F. A.; BACIC, A. Effect of the native polysaccharide of cashew-nut tree gum exudate on murine peritoneal macrophage modulatory activities. **Carbohydrate polymers**, v. 125, p. 241-248, 2015.

YATES, J. T. Infrared Spectroscopy. In: (Ed.). **Experimental Innovations in Surface** Science: A Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments. Cham: Springer International Publishing, 2015. p.321-332. ISBN 978-3-319-17668-0.

YOGENDRARAJAH, P.; SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; DE SAEGER, S.; DE MEULENAER, B. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). **LWT-Food Science and Technology,** v. 64, n. 1, p. 177-188, 2015.

YOUSEFI, S.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, M.; KOBARFARD, F.; ZBICINSKI, I. Developing spray-dried powders containing anthocyanins of black raspberry juice encapsulated based on fenugreek gum. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 2, p. 462-469, 3// 2015.

YUEN, S. N.; CHOI, S. M.; PHILLIPS, D. L.; MA, C. Y. Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 1091-1098, 2009.

Capítulo 3

COLLOIDAL AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF AQUEOUS DISPERSIONS OF BURITI TREE (Mauritia flexuosa) GUM

PUBLISHED IN THE JOURNAL EMIRATES OF FOOD AND AGRICULTURE

Diego Aires da Silva^{a,b}, Pedro Henrique Santos^c, Rosinelson da Silva Pena^{a,*}

^aGraduate Program in Food Science and Technology, Technology Institute, Federal University of Pará (UFPA), Postal code: 66075-110, Belém, PA, Brazil.

^bFood Technology Department, Natural Science and Technology Center, University of Pará State (UEPA), Postal code: 66050-540, Belém, PA, Brazil.

^cChemical and Food Engineering Department, Santa Catarina Federal University (UFSC), Campus Trindade, Florianópolis, SC, Brazil.

Received: 31 August 2017; Revised: 08 October 2017; Accepted: 09 October 2017; Published Online: 19 October 2017. DOI: 10.9755/ejfa.2017.v29.i9.115.

ABSTRACT

The temperature, concentration and pH variables influence the aqueous dispersion of the gum properties. In this context, the aims of this research were to characterize the gum obtained from the buriti tree (Mauritia flexuosa) trunk exudate, as well as to evaluate the colloidal and rheological behavior of the aqueous dispersions of this gum. Thus, the centesimal composition, absolute zeta (ζ) potential as a function of pH (1.2 to 4.0), particle size distribution, as well as the rheological properties of the gum at different temperatures (15, 20, 25, 30, and 40 °C) and concentrations (4, 5, 8, and 10% (m/v)) were studied. In addition, the Newton, Power Law, and Herschel-Bulkley models were fitted to the rheological data. Buriti tree gum (BG) was found to have 10.43% moisture, 5.05% ashes, 0.68% lipids, 3.09% proteins, and 80.76% carbohydrate. The aqueous dispersion of the gum (1%) had a ζ value of -17.1 mV with a tendency for greater stability at pH < 4 and polydisperse particle size distribution (45 nm to 648.1 nm diameter) with PDI (polydispersity index) of 1. The aqueous dispersion with 4 and 5% gum had typical Newtonian fluid behavior and became pseudoplastic at concentrations of 8 and 10%. The Herschel-Bulkley model had the best fit to the rheological data ($R^2 > 0.99$). Gum dispersion viscosity decreased with higher temperature and lower concentration. The activation energy (E_a) value for gum dispersion ranged from 9.07 to 17.35 kJ/mol.

Keywords: Buriti tree gum, colloidal properties, Mauritia flexuosa, rheology, viscosity.

1 INTRODUCTION

Gums are carbohydrates with high molecular weight that are water soluble and insoluble in most organic solvents (IMAM et al., 2013). They may be obtained from various sources, such as seeds (guar gum), algae (carrageenan gum), microorganisms (xanthan gum), and plant exudates (gum arabic), which have different properties and applications depending on their origin and chemical composition (NUSSINOVITCH, 2010). That has been driving the investigation of new gum sources, among which the gum obtained from the exudate produced in the trunk of buriti tree (*Mauritia flexuosa*). The buriti tree is a palm of the family Arecaceae that is very abundant in the North region of Brazil. Its fruits are used as food and the leaves and stalks are used to make utensils and handicraft (SMITH, 2014).

Knowing the rheological and colloidal parameters of gums is a valuable tool to characterize both their flow and deformation and their behaviors dependent on the solids content or changes in particle size and surface charges of the particles governing the stability of the polysaccharides in solution (PHILLIPS, 2000). Such knowledge is key for processes to modify the texture and for determining the emulsifying stability or phase separation when the gums are added to formulations, such as in foods or drugs (YASEEN et al., 2005).

The stabilizing, emulsifying, and gelling role of gums prevent undesirable changes in foods such as crystallization of sugars and sedimentation, as well as other physical transformations that must be controlled to achieve good product acceptance (PARASKEVOPOULOU; BOSKOU; KIOSSEOGLOU, 2005).

Several factors may impact the rheological behavior of fluid foods, such as temperature, concentration, and particle size (TONON et al., 2009). Significant changes in the rheological properties of polysaccharide fluids may occur due to temperature, concentration, pressure, or shear rate. All those factors directly influence the inter- and intramolecular interactions of polymers, reorienting them or impacting hydrogen bonds and Van der Waals interactions, which changes their properties (EDDY et al., 2014).

Since different temperatures are usually used during processing of hydrocolloids, their rheological properties must be studied as a function of this variable. Moreover, the apparent viscosity of hydrocolloids as function of concentration is generally described by

either an exponential or a power relationship (RAO, 2010). The Arrhenius mathematical model is used to determine the influence of temperature on the rheological behavior of a product, relating apparent viscosity values to temperature (RAO, 2013). Likewise, the influence of solids concentration on viscosity may be estimated by an exponential model or by a power model (RAO, 2010).

The mathematical modeling of the experimental data is an important key on the knowledge of the product's rheological behavior since rheological model factors provide essential information on defining unit operations such as pumping, mixture systems, thermal treatment and concentration (SILVA; GUIMARÃES; GASPARETTO, 2005; RAO, 2010).

Based on that, this study aimed to investigate the effect of temperature and concentration on the rheological behavior of the gum obtained from the exudate produced in buriti tree trunk, as well as to perform the mathematical modeling of the effect of those variables on product viscosity. Furthermore, the influence of the gum's particle surface charges when the gum is found in aqueous dispersions was assessed.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 OBTAINING AND PURIFYING BURITI TREE GUM

The raw buriti tree exudate was collected in April 2015 in the Cametá Tapera Island (Pará, Brazil) (2°09'02.77" S and 49°26'15.57" W) directly from the trunk at 0.8 m from the soil and stored in polyethylene bags at 25 °C for up to 24 hours. In order to obtain the gum, the raw exudate was suspended in distilled water (1:10, w/v) at room temperature (≈ 25 °C) for 24 h with no stirring. Next, the dispersion was filtered in 1 mm mesh and the filtrate was centrifuged at 2,778 x g for 10 min (Suprafug 22, Heraeus Sepatech, CA, USA). The impurities retained were discarded and the supernatant was added with ethanol p.a. (1:3, gum solution:ethanol, v/v). The buriti tree gum (BG), composed of the precipitated fraction, was dried in a forced air oven (50 °C/24 h), ground, and stored in amber flasks at 25 °C.

2.2 GUM CENTESIMAL COMPOSITION

The contents of moisture, ashes, lipids, and proteins (nitrogen-protein conversion factor of 6.25) of BG were determined according to the methodologies recommended by the Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995). Total carbohydrates were estimated by difference (100 - (% moisture + ashes + lipids + proteins)).

2.3ζ POTENTIAL

The ζ potential was measured in a ZetaSizer Nano Zs (Malvern Instrument, Worcestershire, UK) device in capillary cells (model DTS 1060) bundled in the basic package of the ZetaSizer device and connected to a Malvern Instrument MPT-2 automated multi purpose titrator. BG suspensions in water were prepared and maintained under mechanical stirring for 15 min in an Ultra Turrax disperser at 6.500 x g for 1 h. Next, the pH of the BG suspensions was gradually adjusted with nitric acid (0.1 M) and sodium hydroxide (0.1 M) solutions.

2.4 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

A Malvern ZetaSizer reading at 633 nm radiation device was used to determine particle size distribution at 25 °C. Deionized water was used as blank (MIRHOSSEINI et al., 2008). The polydispersity index was calculated based on the correlation between the dispersion measured and the dispersion predicted by the light dispersion theory (MARANZANO; WAGNER, 2001).

2.5 RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION

The rheological tests to assess flow were carried out using a Brookfield R/S Plus (Brookfield Engineering Labs, Middleboro-MA, USA) rheometer in cone and plate geometry operating in CR (controlled rate) mode with controlled shear rates (γ) and shear stress (τ) values obtained in a pre-defined time interval. The analyses were performed in BG dispersions with different concentrations (4, 5, 8, and 10% m/v) and, for each dispersion, the runs were carried out at different temperatures (15, 20, 25, 30, and 40 °C). The concentrations and temperatures employed were chosen based on previous studies on gum dispersion (FADAVI et al., 2014; EREN; SANTOS; CAMPANELLA, 2015).

The system temperature was maintained by a temperature-controlled water bath (Lauda 3200, Köningshofen, Germany) coupled to the rheometer. The total analysis time was 120 s, at 60 s for ramp up and 60 s for ramp down. Due to the lack of thixotropy effect, the mean value between the two ramps was used for mathematical modeling. The pre-defined shear rate ranged from 0 to 600 s⁻¹ with points obtained every 2 s (variation of 20.68 s⁻¹ in the shear rate at every point) for a total of 30 points for each curve. All analyses were carried out in triplicate.

2.6 RHEOLOGICAL MODELING

Several mathematical models are used in rheological studies in order to understand the effects of applying the shear rates in polymeric dispersions at the molecular level. This study used the Newton (Eq. 1), Power Law (Eq. 2), and Herschel-Bulkley (Eq. 3) models (RAO, 2013).

$$\tau = \mu \gamma \tag{1}$$

$$\tau = k\gamma^n \tag{2}$$

$$\tau = \tau_0 + k_{hb} \gamma^{n_{hb}} \tag{3}$$

where, τ = shear stress (Pa); μ = viscosity (Pa.s); τ = shear rate (s⁻¹); τ_0 = yield stress (Pa); *n*, n_{hb} = flow behavior indices (dimensionless); *k*, k_{hb} = consistency indices (Pa.sⁿ).

Influence of temperature on rheological behavior

The Arrhenius equation (Eq. 4) was used to assess the influence of temperature on the product's apparent viscosity (μ_{ap}), whose values were determined by the ratio of the shear stress by a shear rate of 310 s⁻¹ (ALGHOONEH; RAZAVI; BEHROUZIAN, 2017). According to STEFFE (1996), the typical shear rate for industrial processes of mixing and pumping foods may range from 1 s⁻¹ up to 1,000 s⁻¹.

$$\mu_{ap} = A_0 + \left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

where, μ_{ap} = apparent viscosity (Pa.s); A_0 = empirical constant (Pa.s); E_a = activation energy (kJ/mol); R = gas constant (0.008314 kJ/mol.K); T = temperature (K).

2.7 STATISTICAL ANALYSIS

Non-linear regression in the software Origin 8.0 (OriginLab, Middleboro-MA, USA) was used to fit the mathematical models to the experimental data. The coefficient of determination (\mathbb{R}^2) and reduced chi-squared (χ^2) values were used to assess the quality of the mathematical fits.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 BG CENTESIMAL COMPOSITION

The analyses found 10.43% (± 0.13) moisture, 5.05% (± 0.08) ashes, 0.68% (± 0.09) lipids, 3.09% (± 0.19) proteins, and 80.76% (± 0.92) carbohydrate in the BG. This composition is very similar to that observed for gum from *Acacia farnesiana*, which had 12.02% moisture, 4.48% ashes, 0.85% lipids, 3.59% proteins, and 79.06% carbohydrates (SIBAJA-HERNÁNDEZ et al., 2015). In addition, BASHIR; HARIPRIYA (2016) observed the following composition for gum arabic: 10.77% moisture, 2.90% ashes, 0.37% lipids, 1.75% proteins, and 84.21% carbohydrates. From the technological standpoint, the similarity of the BG composition with that of gum arabic may be an important indication of the product's industrial application.

SIBAJA-HERNÁNDEZ et al. (2015) highlight the importance of the interaction between proteins and the polysaccharide, such as interface anchoring groups of gums in oil droplets or other hydrophobic substances, which is directly related to the viscoelastic and stability properties of the emulsion. In that context, AL-ASSAF et al. (2009) observed that the protein-arabinogalactan fraction of a protein-polysaccharide complex was responsible for the emulsifying activity of gum arabic.

$3.2 \text{ BG } \zeta \text{ POTENTIAL}$

The ζ potential of the BG aqueous dispersion was -17.1 mV (±2.69). Vasile et al. (2016) observed ζ potential values of -43.50 and -45.85 mV for the gum obtained from exudate of *Prosopis alba* and -41.20 and -36.10 mV for gum arabic in dispersions with 2 and 5% gum, respectively. The negative character of the dispersion's ζ potential may be

attributed to the neutral nature of BG. According to CARNEIRO-DA-CUNHA et al. (2011), the stability of aqueous systems is better for ζ potential values between -30 mV and +30 mV, conditions in which the surface charges repeal each other. In turn, colloidal instability increases as the ζ potential value gets closer to 0 mV.

According to BOHMER; EVERS; SCHEUTJENS (1990), the stability of polymeric dispersions in emulsions depends on steric stability, which results from the interaction between the polymer and the particle surface, for example. As all particles already covered by the polymer get closer, osmotic pressure increases (caused by the spatial confinement of the complex formed between the polymer and the particles), which may induce a repulsive force. Moreover, according to those same authors, there is also dependence with the double-layer particle-particle electrostatic stability, which is effective at distances comparable to the Van der Waals attraction forces. However, the particle-particle electrostatic system depends on good colloidal stability of polysaccharides so they are able to perform their emulsifier role well (SIBAJA-HERNÁNDEZ et al., 2015).

The variation in ζ potential as a function of pH of the BG aqueous dispersion can be seen in Figure. 1. According to that figure, when pH gets close to 1, the ζ potential reaches values close to 0 mV, which may cause instability in the gum's dispersion (ABDOLMALEKI et al., 2016). In turn, at pH > 2, the dispersion's ζ potential drastically drops and reaches a value of approximately -20 mV at pH 4. The curve's trend suggests that the dispersion of BG will reach a ζ potential value of -30 mV at pH between 4 and 5. Thus, based on the DLVO theory, which admits that only the Van der Waals and electric forces determine the degree of stability of colloids (CRUZ et al., 2017), this is the pH range of greatest colloidal stability of the BG aqueous dispersion. A similar behavior as the ζ potential versus BG dispersion was observed by (ISHIKAWA; KATOH; OHSHIMA, 2005) for gum arabic dispersions.

3.3 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

The analysis of particle size distribution based on light scattering intensity (Figure. 2) showed that the aqueous distribution of BG had a bimodal polydispersity behavior (MALVERN, 2004). The distribution shows a smaller particle population with mean size of 45 nm, represented by the less intense peak, and a peak with more intensity and scattering, which comprises particles with mean size of 648.1 nm. The polydispersity

index (PDI) observed for the aqueous dispersion of BG was equal to 1 (BONATTO; SILVA, 2014). PDI values in the range of 0.05 to 0.08 correspond to monodisperse (monomodal) dispersions, whereas values between 0.08 and 0.70 characterize dispersions with intermediate polydispersity.



Figure 1 ζ potential of buriti tree gum in aqueous dispersion as a function of pH.



Figure 2 Frequency of particle size distribution of buriti tree gum.

In turn, values of PDI > 0.70 are attributed to more open polydispersivities, i.e., with greater variability in particle size (FELIX; ROMERO; GUERRERO, 2017).

3.4 RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF BG

The flow curves of BG in aqueous dispersion at the different concentrations (4 to 10%) and temperatures (10 to 40 $^{\circ}$ C) are presented in Figure. 3. A linear behavior can be seen between shear stress and shear rate for dispersions with 4 and 5% BG, which indicates a Newtonian behavior for those samples. In turn, dispersions with 8 and 10%
BG had non-Newtonian fluid behavior with pseudoplastic characteristics (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2015).

Overall, all models tested had good fits to the rheological data of BG dispersion in the experimental domain since all fits had high coefficient of determination (R²) values and low reduced chi-squared (χ^2) values (Table 1). However, the Herschel-Bulkley model had the best statistical indices for all conditions studied (Figure. 3). This model, besides comprising the parameters consistency index (k_{hb}) and flow behavior index (n_{hb}), contemplates the yield stress (τ_0), which is the minimum tension required for flow to occur and below which the material exhibits characteristics of a solid (STEFFE, 1996). The negative values indicate that the τ_0 values observed have no physical meaning (ZIMERI; KOKINI, 2003) and, since the values are very close to zero, it can be said that there is no limiting shear stress. According to ZHU et al. (2001), the values observed for τ_0 may be attributed to imprecision in data acquisition in low-velocity regions.

The good fits of the Newton model and the n_{hb} values close to 1 for the dispersions with 4 and 5% BG (Table 1) confirm the Newtonian character for all dispersions in these conditions. The n_{hb} values away from 1 and the increase in the value of k_{hb} confirm the change in fluid behavior for the dispersions with 8 and 10% BG, which started showing OLIVEIRA et al. (2001) observed Newtonian behavior for aqueous dispersions of gum from *Enterolobium contortisilliquum* at concentrations of up to 1% and pseudoplastic behavior for higher concentrations. In turn, MOTHE; RAO (1999) and GOYCOOLEA et al. (1995) studied the rheological behavior of aqueous dispersions of cashew three (*Anacardium occidentale*) gum, mesquite (*Prosopis* spp.) gum, and gum arabic and observed that the aqueous dispersions of all gums behaved as Newtonian fluids at concentrations up to 20%, after which they showed pseudoplastic behavior. That behavior is characteristic of gums that have good solubility and whose dispersions had low viscosities at up to higher concentrations (ANDREWS, 1993).

a pseudoplastic ($n_{hb} < 1$) character (RAO, 2013).

The rheological behavior observed for aqueous dispersions of BG indicates that flow and pumping operations, for example, are facilitated when low concentrations, of up to 5% BG, are used. Under those conditions, the dispersion behaves as a Newtonian fluid and will have constant viscosity regardless of the effort applied (NAJI-TABASI; RAZAVI, 2015). Thus, dispersions with low BG concentrations may be used as additives in emulsions and ready-to-eat sauces (BAI et al., 2017). On the other hand, BG dispersions with concentrations above 5% will require greater initial shear force until greater shear rates are reached, when the viscosity of the dispersion will drop along with shearing. That pseudoplastic nature may hamper the pumping process; however, it may be an adequate characteristic for application in controlled-release drug devices, for example (SHARMA; MAZUMDAR, 2013).

 Table 1 Parameters of the Newton, Power Law and Herschel-Bulkley models fitted to

 experimental data of aqueous dispersions of buriti tree gum.

C % (m/v)	T (°C)	Newton ($\tau = \mu \gamma$)			Power Law $(\tau = K\gamma^n)$				Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + k_{hb} \gamma^{n_{hb}}$)				
		μ	χ^2	R²	K	п	χ²	R²	$ au_0$	k_{hb}	n_{hb}	χ²	R²
	15	0.0174	0.1314	0.9886	0.0104	1.0846	0.1039	0.9910	-0.6115	0.0234	0.9646	0.0708	0.9939
4	20	0.0159	0.1738	0.9828	0.0075	1.1239	0.1227	0.9878	-0.6302	0.0189	0.9871	0.0858	0.9915
	25	0.0139	0.2325	0.9715	0.0043	1.1933	0.1380	0.9831	-0.6001	0.0122	1.0377	0.1019	0.9875
	30	0.0129	0.1895	0.9732	0.0038	1.2030	0.0997	0.9859	-0.5056	0.0099	1.0582	0.0740	0.9895
	40	0.0102	0.2382	0.9510	0.0014	1.3286	0.0972	0.9800	-0.3597	0.0036	1.1857	0.0832	0.9829
5	15	0.0247	0.1150	0.9945	0.0278	0.9801	0.1154	0.9944	-0.7061	0.0517	0.8892	0.0770	0.9963
	20	0.0215	0.1717	0.9898	0.0177	1.0316	0.1707	0.9899	-0.7923	0.0398	0.9129	0.1191	0.9929
	25	0.0198	0.1383	0.9902	0.0167	1.0280	0.1385	0.9902	-0.6499	0.0347	0.9205	0.1051	0.9926
	30	0.0179	0.1149	0.9904	0.0118	1.0689	0.0963	0.9920	-0.5375	0.0237	0.9659	0.0719	0.9940
	40	0.0154	0.1492	0.9842	0.0072	1.1243	0.1004	0.9894	-0.6020	0.0181	0.9891	0.0662	0.9930
	15	0.0473	0.8097	0.9875	0.1128	0.8568	0.0987	0.9985	-0.2789	0.1276	0.8388	0.0968	0.9985
8	20	0.0448	0.5628	0.9907	0.0952	0.8761	0.0835	0.9986	-0.6432	0.1279	0.8331	0.0561	0.9991
	25	0.0422	0.3359	0.9938	0.0775	0.8998	0.0646	0.9988	-0.5772	0.1036	0.8574	0.0416	0.9992
	30	0.0367	0.1895	0.9957	0.0535	0.9381	0.1156	0.9974	-0.7662	0.0836	0.8726	0.0725	0.9983
	40	0.0333	0.1627	0.9954	0.0498	0.9337	0.0922	0.9974	-0.6574	0.0761	0.8716	0.0612	0.9983
10	15	0.0725	2.9482	0.9796	0.2236	0.8145	0.0274	0.9998	-0.3832	0.2483	0.7992	0.0185	0.9999
	20	0.0683	2.1961	0.9832	0.1924	0.8295	0.0285	0.9998	-0.3892	0.2158	0.8128	0.0190	0.9999
	25	0.0625	1.5131	0.9865	0.1598	0.8454	0.0350	0.9997	-0.4518	0.1853	0.8239	0.0217	0.9998
	30	0.0617	1.4937	0.9862	0.1598	0.8434	0.0176	0.9998	-0.2522	0.1739	0.8311	0.0137	0.9999
	40	0.0527	1.3906	0.9823	0.1487	0.8291	0.0874	0.9989	-0.5774	0.1848	0.7977	0.0676	0.9991
The valu	es are	mean	of a tr	iplicate	e with	variati	on coe	fficien	t < 5;	$\tau = sh$	ear stro	ess (Pa	ı); μ =

viscosity (Pa.s); γ = shear rate (s⁻¹); τ_0 = yield stress (Pa); n, n_{hb} = flow behavior indices (dimensionless); k, k_{hb} = consistency indices (Pa.sⁿ); R²: coefficient of determination; χ^2 : reduced chi-squared.

Overall, the scientific literature indicates that the rheological behavior of gums obtained from plant exudates is mainly influenced by the structure, conformation, and inter- and intramolecular interactions of polymeric chains (ANDREWS, 1993). According to NAJI-TABASI; RAZAVI (2015), the drop in viscosity of gums as the shear rate increases, a typically pseudoplastic behavior, is attributed to the orientation of polymers, initially intertwined and entangled. LI; NIE (2016), in turn, concluded that the

rheological responses of gum arabic to shearing are attributed to the presence of an equilibrium system (aggregation and disaggregation) of molecular chains instead of the linear orientation of molecules.



Figure 3 Flow and Herschel-Bulkley fitting curves for rheological behavior of 4 (a), 5 (b), 8 (c) and 10% (m/v) (d) aqueous dispersions of buriti tree gum. (\blacksquare) 15°C; (\bigcirc) 20 °C; (\blacktriangle) 25 °C; (\Box) 30°C; (\blacktriangledown) 40°C; — Herschel-Bulkley.

Based on information of the scientific literature, it is reasonable to assume that BG has a complex microstructure system with high degree of ramifications. That makes the dispersions with low gum concentrations have lower molecular coupling of polymeric chains whereas, at higher concentrations, the molecular interaction-aggregation of chains is favored (LI; NIE, 2016). That behavior justifies the transition from the Newtonian to the pseudoplastic regime observed for BG dispersions.

3.5 INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION ON BG RHEOLOGY

The viscosity of BG dispersions, at all concentrations studied, decreased as temperature increased (Figure. 4). The thermal stability of natural polymers is attributed to intramolecular attraction forces such as hydrogen bonds and Van der Waals force, while methyl and hydroxyl groups, as well as hemiacetal atoms, contribute to chain stability (TAKO, 2015). The increase in temperature weakens the intra- and intermolecular attraction forces and results in the disorientation of polymeric chains, which leads to lower dispersion viscosity (EREN et al., 2015; NWOKOCHA; WILLIAMS, 2016). Particularly for polysaccharides, that effect also depends on the solution concentration, i.e., the higher the dispersion concentration, the lower the dependence on temperature with the molecular mobility of the polymer (LI; NIE, 2016), which can be seen in the slopes of the lines in Figure. 4.

Table 2 shows the activation energy (E_a) values calculated for the BG dispersions at the different concentrations. E_a represents the energy barrier to be overcome for flow to occur (GONG et al., 2012; RAO, 2013) and the higher its value, the greater the influence of temperature on product viscosity (SILVA et al., 2005). The reduction in E_a value as the BG dispersion concentration increases can be explained by the fact that the higher the concentration, the greater the inter- and intramolecular interactions of the polymer, thus inhibiting hydration with the consequent reduction of polymer breakdown, which contributes for viscosity to be less sensitive to temperature (GONG et al., 2012; NWOKOCHA; WILLIAMS, 2016).

Overall, the E_a values obtained for BG dispersions match those observed for aqueous dispersions of other gums such as from *Acacia tortuosa* at 40% m/v (19.5 kJ/mol) (MUÑOZ et al., 2007), *Albizia lebbeck* at 3% m/v (17.2 kJ/mol), *Acacia senegal* at 2% m/v (15 kJ/mol), *Annacardium occidentale* at 2% m/v (16.2 kJ/mol), and *Acacia macrocarpa* at 2% m/v (16.8 kJ/mol) (PAULA; SANTANA; RODRIGUES, 2001).



Figure 4 Influence of temperature on apparent viscosity of buriti tree gum at 310 s-1. (\blacksquare) 4 % (\bullet) 5% (\blacktriangle) 8% (\bigstar) 10%

Table 2 Parameters of the Arrhenius model fitted to experimental data of aqueous dispersions of buriti tree gum.

C (%, m/v)	A_0 (Pa.s)	E_a (kJ/mol)	R²	χ^2
4	1.23 x 10 ⁻⁵	17.35	0.986	3.89 x 10 ⁻⁴
5	4.95 x 10 ⁻⁵	14.85	0.958	4.97 x 10 ⁻⁴
8	3.32 x 10 ⁻⁴	12.01	0.958	1.02 x 10 ⁻⁴
10	1.74 x 10 ⁻³	9.07	0.972	3.82 x 10 ⁻⁴

The values are mean of a triplicate with variation coefficient < 5 %; A_0 : empirical constant; E_a : activation energy; R^2 : coefficient of determination; χ^2 : reduced chi-squared.

4 CONCLUSION

The characterization of polysaccharides from new plant sources is an alternative to provide low-cost resources with good technological and industrial performance. In this context, the centesimal composition of the gum extracted from the exudate of buriti tree trunk (BG) was similar to the composition of gum from *Acacia farnesiana*, a gum arabic species. In addition, the aqueous dispersion of BG had intermediate colloidal stability (ζ potential = -17.1 mV), polydispersity in relation to particle size distribution (PDI = 1), and a tendency for greater colloidal stability at pH > 4. The flow curves of aqueous BG dispersion were satisfactorily described by the Herschel-Bulkley model. The aqueous dispersion of BG had Newtonian fluid behavior at low concentration (4 and 5% m/v) and started behaving as a pseudoplastic fluid at higher concentrations (8 and 10% m/v), which indicates versatility for the technological application of the gum. The activation energy values indicated a reduction in sensitivity of viscosity of aqueous dispersion of BG to the effects of temperature as the BG concentration in the dispersion increased.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues (FEA/ITEC/UFPA) for the contribution in the rheological experiments.

Authors' contributions

D. A. Silva performed all analysis, collected all test data, interpreted the results and drafted the manuscript. P. H. Santos interpreted the results and drafted the manuscript. R.S. Pena designed the study and interpreted the results.

REFERENCES

ABDOLMALEKI, K.; MOHAMMADIFAR, M. A.; MOHAMMADI, R.; FADAVI, G.; MEYBODI, N. M. The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth. **Carbohydrate polymers**, v. 140, p. 342-348, 2016.

AL-ASSAF, S.; SAKATA, M.; MCKENNA, C.; AOKI, H.; PHILLIPS, G. O. Molecular associations in acacia gums. **Structural Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 325, 2009.

ALGHOONEH, A.; RAZAVI, S. M. A.; BEHROUZIAN, F. Rheological characterization of hydrocolloids interaction: A case study on sage seed gum-xanthan blends. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 206-215, 2017.

ANDREWS, B. Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives. **Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 329, 1993/01/01 1993.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. Arlington, Va.: AOAC International: volumes (loose-leaf) p. 1995.

BAI, L.; HUAN, S.; LI, Z.; MCCLEMENTS, D. J. Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin, and corn fiber gum. **Food Hydrocolloids,** v. 66, p. 144-153, 2017.

BASHIR, M.; HARIPRIYA, S. Assessment of physical and structural characteristics of almond gum. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 93, p. 476-482, 2016.

BOHMER, M. R.; EVERS, O. A.; SCHEUTJENS, J. M. Weak polyelectrolytes between two surfaces: adsorption and stabilization. **Macromolecules**, v. 23, n. 8, p. 2288-2301, 1990.

BONATTO, C. C.; SILVA, L. P. Higher temperatures speed up the growth and control the size and optoelectrical properties of silver nanoparticles greenly synthesized by cashew nutshells. **Industrial Crops and Products,** v. 58, p. 46-54, 2014.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. et al. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multinanolayered films production. **Carbohydrate Polymers,** v. 85, n. 3, p. 522-528, 2011.

CRUZ, R. C. D.; SEGADÃES, A. M.; OBERACKER, R.; HOFFMANN, M. J. Double layer electrical conductivity as a stability criterion for concentrated colloidal suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017.

EDDY, N. O.; UDOFIA, I.; UZAIRU, A.; ODIONGENYI, A. O.; OBADIMU, C. Physicochemical, Spectroscopic and Rheological Studies on *Eucalyptus Citriodora* (EC) Gum. Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, v. 2, n. 1, p. 12-24, 2014.

EREN, N. M.; SANTOS, P. H.; CAMPANELLA, O. Mechanically modified xanthan gum: Rheology and polydispersity aspects. **Carbohydrate polymers,** v. 134, p. 475-484, 2015.

FADAVI, G.; MOHAMMADIFAR, M. A.; ZARGARRAN, A.; MORTAZAVIAN, A. M.; KOMEILI, R. Composition and physicochemical properties of Zedo gum exudates from Amygdalus scoparia. **Carbohydrate polymers,** v. 101, p. 1074-1080, 2014.

FELIX, M.; ROMERO, A.; GUERRERO, A. Viscoelastic properties, microstructure and stability of high-oleic O/W emulsions stabilised by crayfish protein concentrate and xanthan gum. **Food Hydrocolloids,** v. 64, p. 9-17, 2017.

GONG, H.; LIU, M.; CHEN, J.; HAN, F.; GAO, C.; ZHANG, B. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. **Carbohydrate Polymers,** v. 88, n. 3, p. 1015-1022, 2012.

GOYCOOLEA, F. M.; MORRIS, E. R.; RICHARDSON, R. K.; BELL, A. E. Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum arabic. **Carbohydrate polymers,** v. 27, n. 1, p. 37-45, 1995.

IMAM, S. H.; BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B. S.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Biobased adhesives, gums, emulsions, and binders: current trends and future prospects. **Journal of Adhesion Science and Technology,** v. 27, n. 18-19, p. 1972-1997, 2013.

ISHIKAWA, Y.; KATOH, Y.; OHSHIMA, H. Colloidal stability of aqueous polymeric dispersions: effect of pH and salt concentration. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,** v. 42, n. 1, p. 53-58, 2005.

LI, J.-M.; NIE, S.-P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids,** v. 53, p. 46-61, 2016.

MALVERN, I. Zetasizer nano series user manual. Worcestershire: Malvern Instruments Ltd, 2004.

MARANZANO, B. J.; WAGNER, N. J. The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: Hard-sphere colloidal dispersions. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 5, p. 1205-1222, 2001.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Optimization of the contents of Arabic gum, xanthan gum and orange oil affecting turbidity, average particle size, polydispersity index and density in orange beverage emulsion. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1212-1223, 2008.

MOTHE, C.; RAO, M. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 6, p. 501-506, 1999.

MUÑOZ, J.; RINCON, F.; ALFARO, M. C.; ZAPATA, I.; DE LA FUENTE, J.; BELTRÁN, O.; DE PINTO, G. L. Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 2, p. 198-205, 2007.

NAJI-TABASI, S.; RAZAVI, S. M. A. New studies on basil (Ocimum bacilicum L.) seed gum: Part III–Steady and dynamic shear rheology. **Food Hydrocolloids**, 2015.

NUSSINOVITCH, A. **Plant gum exudates of the world**. CRC Press, Boca Raton (US), 2010.

NWOKOCHA, L. M.; WILLIAMS, P. A. Rheological properties of a polysaccharide isolated from Adansonia digitata leaves. **Food Hydrocolloids**, v. 58, p. 29-34, 2016.

OLIVEIRA, J. D.; SILVA, D. A.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B. Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisilliquum* gum exudate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 29, n. 1, p. 35-44, 2001.

PARASKEVOPOULOU, A.; BOSKOU, D.; KIOSSEOGLOU, V. Stabilization of olive oil–lemon juice emulsion with polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 627-634, 2005.

PAULA, R.; SANTANA, S.; RODRIGUES, J. Composition and rheological properties of Albizia lebbeck gum exudate. Carbohydrate Polymers, v. 44, n. 2, p. 133-139, 2001.
PHILLIPS, G. O. Colloids: A partnership with nature A2 - Nishinari, Katsuyoshi. In: (Ed.). Hydrocolloids. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. p.3-15. ISBN 978-0-444-50178-3.

RAO, A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2010. ISBN 0387709304. RAO, A. **Rheology of fluid, semisolid, and solid foods: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1461492300.

SHARMA, V. K.; MAZUMDAR, B. Feasibility and characterization of gummy exudate of Cochlospermum religiosum as pharmaceutical excipient. **Industrial Crops and Products,** v. 50, p. 776-786, 2013.

SIBAJA-HERNÁNDEZ, R.; ROMÁN-GUERRERO, A.; SEPÚLVEDA-JIMÉNEZ, G.; RODRÍGUEZ-MONROY, M. Physicochemical, shear flow behaviour and emulsifying properties of *Acacia cochliacantha* and *Acacia farnesiana* gums. **Industrial Crops and Products,** v. 67, p. 161-168, 2015.

SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. Rheology of acerola juice: effects of concentration and temperature. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.

SMITH, N. Palms and People in the Amazon. Springer, 2014. ISBN 3319055097.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2nd edition. Freeman press, 1996. ISBN 0963203614.

TAKO, M. The principle of polysaccharide gels. Advances in Bioscience and Biotechnology, v. 6, n. 1, p. 22, 2015.

TONON, R. V.; ALEXANDRE, D.; HUBINGER, M. D.; CUNHA, R. L. Steady and dynamic shear rheological properties of açai pulp (*Euterpe oleraceae* Mart.). Journal of Food Engineering, v. 92, n. 4, p. 425-431, 2009.

YASEEN, E. I.; HERALD, T. J.; ARAMOUNI, F. M.; ALAVI, S. Rheological properties of selected gum solutions. **Food Research International**, v. 38, n. 2, p. 111-119, 2005. ZHU, L.; SUN, N.; PAPADOPOULOS, K.; DE KEE, D. A slotted plate device for measuring static yield stress. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 5, p. 1105-1122, 2001.

ZIMERI, J.; KOKINI, J. Rheological properties of inulin-waxy maize starch systems. **Carbohydrate polymers,** v. 52, n. 1, p. 67-85, 2003.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DA GOMA DE BURITIZEIRO (*Mauritia flexuosa*)

RESUMO

A estrutura molecular, a estabilidade térmica e fatores de degradação da goma de buritizeiro foram investigados neste trabalho. Técnicas espectroscópicas como FT-IR, RMN 1H, evidenciaram a presença de arabinose, xilose e galactose como carboidratos presentes no polissacarídeo o que indica ser a goma uma arabinogalactoxilana, que apresenta em sua estrutura, ácido galacturônico e grupos acetil. A goma do buritizeiro degreda-se quase que totalmente (98,5 %) a 550 °C e tem um pico máximo de degradação em 291,97 °C, com perda de massa de 56,33%. A TG e DSC mostraram uma temperatura de transição vítrea de 27,2 °C para o produto. Na faixa de temperatura de degradação 255 °C a 290 °C a energia demandada para tal é de aproximadamente 17 J/g. O desprendimento de óxidos é proveniente da quebra de ligações glicosídicas nas temperaturas de degradação.

Palavras-chave: Gomas, Mauritia flexuosa, composição, análise térmica.

1 INTRODUÇÃO

A Amazônia brasileira detém um dos maiores reservatórios da biodiversidade vegetal no planeta, o qual é composto por um grande acervo natural de frutos, raízes e inúmeras espécies de plantas com grande potencial alimentar, farmacêutico, terapêutico e químico (PEREIRA et al., 2017; RUIZ-GARCÍA et al., 2017). Muitos produtos naturais utilizados pela indústria brasileira são ainda importados de outros países. Um exemplo disto é a goma arábica; principal representante do segmento de gomas naturais utilizadas industrialmente (NUSSINOVITCH, 2010), que é extraída do tronco da árvore de *Acácia senegal* (MIRHOSSEINI; AMID, 2012; LUVANDA et al., 2017). Em 2016, o Brasil importou mais de 1,5 mil toneladas de goma arábica, que corresponderam a um investimento de mais de 5.302 milhões de dólares (ALICEWEB, 2017).

O Buriti (*Mauritia Flexuosa*), que pertence à família Arecaceae, é uma palmeira abundante no Norte do Brasil, com grande importância econômica-extrativista e de subsistência, pelo uso de seus frutos e folhas (SMITH, 2014). No tronco do buriti é produzido um exsudato gomoso, que tem a função de proteger a palmeira de injúrias e de ataques microbianos (NUSSINOVITCH, 2010; SILVA, 2017). Materiais desta natureza são compostos por polissacarídeos de estrutura molecular complexa, cuja a origem, o tamanho, os tipos de ligações químicas, a quantidade de ramificações e de cadeias laterais, e a conformação espacial governam as interações com moléculas de água e com outras moléculas. Estas características conferem as propriedades físicas, químicas e funcionais das gomas, as quais definem o uso desse tipo de produto (SIMAS-TOSIN et al., 2014).

Gomas obtidas de exsudatos de plantas podem ser utilizadas em diversas aplicações, como em produtos de confeitaria, molhos prontos para saladas, alimentos congelados e desidratados, desenvolvimento de sistemas para a liberação controlada de fármacos, em comprimidos, adesivos, colas, como fixadores de perfume e repelentes, entre outros (ANDERS; MERKLE, 1989; PARASKEVOPOULOU; BOSKOU; KIOSSEOGLOU, 2005; CHAKRAVORTY et al., 2016; GOMEZ-ESTACA et al., 2016; KURT; CENGIZ; KAHYAOGLU, 2016; VASHISTH et al., 2016)

SILVA et al. (2017) investigaram a características reológicas e coloidais em dispersões aquosas da goma de buritizeiro, a qual apresentou comportamento newtoniano em baixas concentrações (4 a 5% m/v) e pseudoplástico, em concentrações entre 8 e 10% m/v. A goma apresentou uma estabilidade coloidal intermediária em pH abaixo de 4,0, e o aumento do pH melhorou a dispersibilidade do produto em água.

O estudo demonstrou também que a viscosidade aparente da goma de buritizeiro tendeu a diminuir com o aumento de temperatura mesmo em concentrações mais altas (8 a 10%), causada pelo enfraquecimento das forças de atração intra e intermoleculares da goma.

Dados como os apresentados ajudam a entender e direcionar aplicações para gomas, porém um conhecimento da estrutura molecular e estabilidade térmica são importantes para melhor fundamentar e nortear o uso tecnológico de gomas e hidrocolóides e é neste sentido que este trabalho propõe identificar os principais grupos funcionais e constituintes estruturais da goma do buritizeiro, por técnicas espectroscópicas como FT-IR e RMN 1H, bem como avaliar o comportamento térmico da goma por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GOMA

Para a realização do estudo, o exsudato produzido no tronco do buritizeiro foi coletado na cidade de Cametá (Pará, Brasil) (2°14'40" S e 49°29'45" W) (≈1 kg). Todas as coletas foram realizadas a uma altura de 0,8 m do tronco. O material coletado foi acondicionado em sacos de polietileno à temperatura ambiente (≈27°C), condição na qual foi transportado até chegar à Universidade Federal do Pará (1°27'21" S e 48°30'14" W), onde foi realizada a extração da goma. O exsudato foi misturado por 24 h, em água destilada (1:10, p/v) a 25°C, sem agitação, para a dissolução da fração solúvel. Em seguida, a suspensão foi filtrada em malha com abertura de 1 mm, e o filtrado foi centrifugado a 2,778 g por 10 min (Suprafug 22, Heraeus Sepatech, Alemanha). Ao sobrenadante foi adicionado etanol absoluto na proporção de 1:3 (solução:etanol, v/v) (Sims & Furneaux, 2003). O precipitado obtido (goma) foi submetido à secagem a 50°C, em estufa com circulação forçada de ar, por 24 h e, em seguida, foi triturado em moinho analítico (Quimis Q298A21, São Paulo Brasil) e acondicionado em embalagem de vidro âmbar, hermeticamente fechada. A goma do buritizeiro (GB) foi então armazenada a 25°C, até o momento das análises.

2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA GOMA

Amostras da GB (1g) foram mantidas a 25°C, 75°C, 100°C e 150°C por 3 h, em estufa com circulação forçado de ar, afim de verificar o efeito da temperatura na decomposição do polissacarídeo. Em seguida as amostras foram resfriadas em dessecador com sílica-gel e, em seguida foram acondicionadas em frascos de polietileno. As amostras de GB foram submetidas à espectroscopia na região do infravermelho, em um espectrômetro ShimadzuIRPrestige-21[®]. Os espectros de absorção foram obtidos na faixa

de comprimento de onda de 400 a 4,000 cm⁻¹, com resolução de 4.0 cm⁻¹, em modo de transmitância (DE FARIAS SILVA et al., 2017).

2.3 RMN 1H

Para a realização do RMN 1H, 40 mg da GB foram dissolvidos em 4 mL de água deuterada (D₂O) a 70 °C, em um banho ultrassom (QUIMIS Q335D2, São Paulo, Brasil), por 10 min. O espectro de RMN 1H foi obtido em espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (Mercury 300, Varian, Palo Alto, USA). As mudanças químicas (δ) foram expressas em ppm (SIMAS-TOSIN et al., 2014).

2.4 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A perda de massa da GB foi avaliada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). O equipamento utilizado para as análises térmicas foi uma termobalança Shimadzu (DTG 60H, Shimadzu Analytical and Measuring Instruments, Kyoto, Japão), com as seguintes condições: razão de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de 25 a 600°C, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10 mL/min e, como porta amostra foram utilizados cadinhos de alumínio. Para a aquisição e o tratamento de dados foi utilizado o aplicativo OriginPro 8.0 (Origin Lab Corporation, Microcal, MA, USA) (VIMALA et al., 2009).

2.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em equipamento DSC (Q10, TA instruments, New Castle, USA) que operou na faixa de temperatura de -70 a 200°C, em três etapas (aquecimento-resfriamento-reaquecimento) e em equipamento (DSC60, Shimadzu Analytical and Measuring Instruments, Kyoto, Japão), que operou na faixa de -10 a 550°C, com apenas uma etapa de aquecimento. Em ambos os casos foi utilizada atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min, e razão de aquecimento de 10°C/min. (VIMALA et al., 2009).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA GOMA DE BURITIZEIRO

A análise por espectroscopia na região do infravermelho permite observar e classificar algumas bandas relativas a vibrações de grupos funcionais presentes em um composto químico. Na Tabela 1 estão sumarizados os comprimentos de onda correlacionadas com as vibrações dos grupos funcionais da goma de buritizeiro.

Tabela 1 Relação de bandas de Transformadas de Fourier de infravermelho, no plano e atribuições referentes a grupos funcionais da goma de buritizeiro.

Bandas	Possíveis atribuições às bandas	Referencias						
$\approx 3600 \text{ e} 3200 \text{ cm}^{-1}$	Estiramento vibracional de grupo OH	(YAMASSAKI et al., 2015)						
2935 cm^{-1}	Vibrações simétricas e assimétricas dos grupos CH ₃ e CH ₂	(ZHOU et al., 2009)						
1614 cm ⁻¹ e 1426	n ⁻¹ e 1426 Vibrações de estiramento assimétrico e simétrico							
cm ⁻¹	de grupos COO-, respectivamente	2016)						
1369 cm ⁻¹	Vibrações de ligações –CH ₃ e –CH ₂ .	(RAZMKHAH et al., 2016)						
1740 cm ⁻¹ ,	Deformação axial dos grupos éster C=O	(SUN et al., 2004)						
1369 cm ⁻¹	Deformação axial dos grupos –C–CH ₃	(SUN et al., 2004)						
		(SUN et al., 2004);						
1236 cm ⁻¹	Deformação axial dos grupos –C–O– e grupos o-	(PACHUAU et al.,						
	acetti	2012)						
Região de impressão digital da molécula								
1033 cm ⁻¹	Presença de ácidos urônicos e vibração de grupos C–N, e presença de galacturonana	(FATHI et al., 2016); (PACHUAU et al., 2012)						
1138 cm ⁻¹	Presença de galacturonana	BAUM et al. (2017)						
1076 cm ⁻¹	Açúcares neutros como arabinose, galactose e xilose	BAUM et al. (2017)						
		(COIMBRA et al.,						
970 cm ⁻¹ e 1138 cm ⁻¹	Presença de xilose	1999; EGÜÉS et al.,						
		2014)						
820 cm ⁻¹	Conformações anoméricas de α-D-	(CERQUEIRA et al.,						
020 CIII	galactopiranose	2011)						

O espectro de FT-IR da goma de buritizeiro está apresentado na Figura 1. A banda larga e intensa entre 3600 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento vibracional do grupo O–H (YAMASSAKI et al., 2015). A banda na faixa de absorção de 2935 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações simétricas e assimétricas dos grupamentos CH₃ e CH₂ (ZHOU et al., 2009). As bandas em 1614 cm⁻¹ e 1426 cm⁻¹ são atribuídos à vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de grupos COO–, respectivamente (RAZMKHAH et al., 2016), enquanto o pico a 1369 cm⁻¹ está associado à vibrações de ligações –CH₃ e – CH₂. As bandas nas regiões de 1740 cm⁻¹, 1369cm⁻¹ e 1236 cm⁻¹ são atribuídas à deformação axial dos grupos éster C=O, –C–CH₃ e –C–O–, respectivamente (SUN et al., 2004).

A região entre 1200 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ corresponde à impressão digital de polissacarídeos. As absorções em 1033 cm⁻¹ e 1236 cm⁻¹ estão associadas com a presença de ácidos urônicos e grupos o-acetil na molécula, respectivamente (PACHUAU; LALHLENMAWIA; MAZUMDER, 2012). Adicionalmente, a abanda em 1033 cm⁻¹ é atribuída a vibração de grupos C–N (FATHI; MOHEBBI; KOOCHEKI, 2016) e pode estar relacionada com a presença de proteínas na GB. BAUM et al. (2017) relatam que as bandas em 1033 cm⁻¹ e 1138 cm⁻¹ estão associadas à presença de galacturonana atrelada à cadeia principal da molécula, enquanto a banda em 1076 cm⁻¹ indica a presença de açúcares neutros como arabinose, galactose e xilose.

A presença de xilose também pode ser relacionada com as bandas em 970 cm⁻¹ e 1138 cm⁻¹ (COIMBRA et al., 1999; EGÜÉS et al., 2014). A banda em 820 cm⁻¹ refere-se ao estiramento das conformações anoméricas dos polissacarídeos α -D-galactopiranose (CERQUEIRA et al., 2011).

A diminuição de algumas bandas com o aumento de temperatura foi evidenciada nos comprimentos de onda de 3440 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹, 1740 cm⁻¹ e 1070 cm⁻¹. Segundo MOTHÉ; DE FREITAS (2014), essas perdas podem estar associadas ao desprendimento do oxigênio presentes nos grupos funcionais da molécula, isso demonstra que esses eventos podem estar ligados a pequenas perdas de massa nessas temperaturas, juntamente com o desprendimento de água como é possível observar na Figura 3.



Figura 1 Espectros na região no infravermelho da goma de buritizeiro.

3.2 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA HIDROGÊNIO

O espectro de RMN 1H da goma de buritizeiro é apresentado na Figura 2. Os sinais de prótons, revelam um padrão de ressonância semelhante ao observado para outros polissacarídeos. Os sinais em δ 5,04 e δ 4,63 são atribuídos a H1 de unidades de α -L Arap e β -L Arap, respectivamente (AGRAWAL, 1992; DELGOBO et al., 1999; SIMAS-TOSIN et al., 2014) e o sinal δ 4,58 é atribuído a CH₃- α -L Arap (SIMS; FURNEAUX, 2003). Os sinais em δ 3,71; δ 4,9 e δ 3,96 são atribuídos a ressonâncias de unidade terminais de Araf e 3-Araf (ODONMAŽIG et al., 1994; PONDER; RICHARDS, 1997; SIMS; FURNEAUX, 2003; PALANIAPPAN et al., 2017). Por sua vez, os sinais em δ 3,66 e δ 3,24 são relacionados com as unidades de β -Xilp (SIMAS-TOSIN et al., 2014) e β -D-Xil (GUO et al., 2011; OLATUNJI; RICHARD, 2016), respectivamente. O sinal δ 3,48 é atribuído a ressonância do grupo O-CH₃ (MAURER-MENESTRINA et al., 2003),

enquanto o sinal δ 1,8 representa prótons de CH₃ de grupos acetil ligados a cadeia principal da molécula (SIMAS-TOSIN et al., 2014).

A análise dos dados obtidos por FT-IR e RMN H1 trazem evidencias de que a GB apresenta resíduos de xilose, arabinose e galactose. Neste caso, sugere-se que a configuração molecular de GB seja semelhante a uma arabinogalactoxilanose, não considerando obviamente suas devidas proporções.



Figura 2 Espectro 1H-RMN da goma de buritizeiro.

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA GOMA DE BURITIZEIRO

A curva de TGA da GB (Figura 3) evidenciou três estágios de degradação, com perfil semelhante ao observado para outros polissacarídeos, como a goma arábica (STEFANOVIC et al., 2013), a goma guar (SAND; KWARK, 2017), a goma xantana (VILLETTI et al., 2002) e a goma de cajueiro (MOTHÉ; DE FREITAS, 2014). A perda de massa máxima observada foi de 98,5% a 527 °C.

O primeiro estágio de perda de massa, na faixa de 42,22 °C a 110,11 °C, é atribuído a evaporação da água e envolveu uma redução de massa de 17,51%, com temperatura de máxima degradação a 74,83 °C.

O segundo estágio ocorreu na faixa de 259,75 °C a 312,91 °C e envolveu a maior perda de massa (56,33%), a qual é atribuída a degradação da cadeia molecular do polissacarídeo (STEFANOVIC et al., 2013). Para este estágio a temperatura de máxima degradação foi de 291,97 °C.

O terceiro e último estágio de degradação ocorreu na faixa de 402,23 °C a 488,34 °C e é atribuído a completa decomposição do polissacarídeo (TAVARES et al., 2011; MOTHÉ; DE FREITAS, 2014; SINGH; SHARMA; DHIMAN, 2017). Neste estágio foi observada uma perda de massa de 24,68%, com uma temperatura de máxima degradação de 427,61 °C.



Figura 3 Curvas termogravimétricas da goma de buritizeiro.

3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Os termogramas DSC obtidos para o processo completo (aquecimentoresfriamento-reaquecimento) da GB, na faixa de temperatura de -70 °C a 200 °C, são apresentados na Figura 4. Os termogramas definem um histórico térmico para o polissacarídeo constituinte da GB e sem degradação térmica, com o aumento da temperatura, tomando como base o termograma apresentado na Figura 3, onde é observado o início da degradação térmica acima de 250 °C. Na Figura 5, por sua vez, é apresentado o termograma DSC para o aquecimento da GB na faixa de temperatura de -10 °C a 550 °C. Adicionalmente, as temperaturas inicial, de pico e final, bem como as entalpias envolvidas nos diferentes eventos são apresentadas na Tabela 1.

O primeiro aquecimento (Figura 4a) originou um largo pico endotérmico (Tabela 1), o qual é atribuído a perda da água livre do polissacarídeo (ZAURO; VISHALAKSHI, 2017). Durante o resfriamento, a capacidade calorífica decresceu monotônicamente e apresentou evidência de formação de gelo pela presença de um pico delgado a 0 °C, o que pode ser atribuído à presença de água livre residual na molécula (KEYS; GARRAHAN; CHANDLER, 2013). No segundo aquecimento foi possível identificar a temperatura de transição vítrea da GB em 27,20 °C (Figura 4b) e um pico endotérmico em 96,48 °C, com entalpia (Δ H) de -49,16 kJ/kg (Tabela 1). Este valor representa uma redução no valor de Δ H de 88,6%, em relação ao pico endotérmico do primeiro aquecimento. Os comportamentos observados são importantes, visto que a presença de água determina, muitas das vezes, o comportamento do polissacarídeo, tanto em relação a sua interação com outras moléculas, quanto na transição de fases (MATVEEV; GRINBERG; TOLSTOGUZOV, 2000; MOSQUERA; MORAGA; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2012).



Figura 4 DSC da goma de buritizeiro. (A) Regiões dos ciclos de aquecimento – resfriamento – aquecimento; (B) Região de 0 a 200 graus mostrando a temperatura de transição vítrea.



Figura 5 DSC da goma de buritizeiro (faixa de temperatura de -10 a 550°C).

Ciala da aquasimanta	Ten	$\Delta \mathbf{H} (\mathbf{kJ/kg})$		
Cicio de aquecimento -	Inicial	Pico	Final	
Primeiro aquecimento	51,66	114,35	176,55	-431,52
Resfriamento	-	-	-	-
Segundo aquecimento	87,00	96,48	108,69	-49,16
Dogradação	Ten	$\Delta \mathbf{H} (\mathbf{kJ/kg})$		
Degradação	Inicial	Pico	Final	
Estagio 1	43,83	88,02	132,20	-417,07
Estagio 2	250,50	255,14	255,98	-17,30
Estagio 3	256,78	257,58	259,77	17,74
Estagio 4	257,33	290,59	305,87	-22,19

Tabela 2 Temperaturas máximas nos termogramas DCS e mudanças de entalpiaassociadas ao aquecimento e resfriamento da goma de buritizeiro.

No DSC da Figura 5, além do evento endotérmico com pico em 88,02°C e $\Delta H =$ 417,07 kJ/kg (Tabela 1), relacionado com a evaporação de água da GB, foram observados três outros eventos, para temperaturas superiores a 200 °C.

O primeiro evento, exotérmico e com temperatura de pico (T_p) de 255,4 °C, é seguindo de um evento endotérmico, com T_p muito próxima a anterior (257,58°C). Finalmente, foi observado um evento exotérmico com T_p em 290,59 °C. As entalpias envolvidas nestes eventos foram aproximadamente da mesma ordem de grandeza (Tabela 1) e as mesmas são atribuídos à degradação do polímero constituinte da GB, devido à quebra de ligações entre moléculas (AGNELLO et al., 2017).

O comportamento térmico da goma de cajueiro foi estudado por MOTHÉ; DE FREITAS (2014), os quais observaram eventos endotérmicos e exotérmicos em temperaturas de 245 e 360 °C e entre 430 °C e 460 °C, respectivamente, com valor de Δ H de 142,2 e 26 kJ/kg. Estes eventos foram atribuídos à degradação do polissacarídeo, em atmosfera de ar. Segundo os autores, os eventos exotérmicos acima citados estão relacionados com a oxidação de resíduos de carbono formados durante a decomposição da goma de cajueiro.

No espectro de FT-IR (Figura 1), as bandas próximas a 2400 cm⁻¹ estão relacionadas com o desprendimento de CO₂ (MOTHÉ; DE FREITAS, 2014). Adicionalmente, grupos como –OH (3400 cm⁻¹), –CH₃ (2930 cm⁻¹) e –CH₂, e grupos éster (1740 cm⁻¹) diminuíram com o aumento de temperatura (Figura 1), o que indica que

são grupos envolvidos nas reações de oxidação e quebra nas temperaturas de degradação da GB ocorridas na secagem em estufa.

Resultados semelhantes foram observados para goma xantana e metilcelulose (VILLETTI et al., 2002). MOTHÉ; DE FREITAS (2014), observaram ainda que o mesmo experimento em atmosfera de nitrogênio ocasionou desprendimento de monóxido de carbono, ocorrendo degradação praticamente nas mesmas bandas acima citadas, que podem estar relacionadas com a formação de aldeídos e alcanos provenientes da decomposição da goma de cajueiro. Logo, a presença de CO₂ e CO sugerem a decomposição de ligações glicosídicas do polissacarídeo (LIU et al., 2014).

4 CONCLUSÃO

Neste estudo foram caracterizados os grupos funcionais, algumas ressonâncias de prótons da goma de buritizeiro, além do comportamento de degradação térmica do produto. Os dados espectroscópicos demonstram a presença de açúcares como arabinose, xilose e galactose e sugerem que a goma do buritizeiro seja uma arabinogalactoxilana, que conta com a presença de ácido galacturônico e grupos acetil. A Temperatura de transição vítrea da goma foi de 27, 20 °C e a temperatura máxima da região de maior perda de massa foi de 291,97 °C. O DSC mostrou eventos endotérmicos na faixa de temperatura de 250,5°C a 305,87 °C, envolvendo energias da ordem de 17,74 a 22,19 kJ/kg e eventos com pico máximo de 255,14 °C, com entalpias equivalentes a 17,30 kJ/kg; os quais são atribuídos ao desprendimento de CO₂ e CO, relacionados com a quebra de ligações glicosídicas do polissacarídeo.

REFERÊNCIAS

AGNELLO, S.; GASPERINI, L.; MANO, J. F.; PITARRESI, G.; PALUMBO, F. S.; REIS, R. L.; GIAMMONA, G. Synthesis, mechanical and thermal rheological properties of new gellan gum derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 646-653, 2017.

AGRAWAL, P. K. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides. **Phytochemistry**, v. 31, n. 10, p. 3307-3330, 1992.

ALICEWEB. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-MDIC. Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet-Alice Web 2017.

ANDERS, R.; MERKLE, H. P. Evaluation of laminated muco-adhesive patches for buccal drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 49, n. 3, p. 231-240, 1989.

BAUM, A.; DOMINIAK, M.; VIDAL-MELGOSA, S.; WILLATS, W. G. T.; SØNDERGAARD, K. M.; HANSEN, P. W.; MEYER, A. S.; MIKKELSEN, J. D. Prediction of pectin yield and quality by FTIR and carbohydrate microarray analysis. **Food and Bioprocess Technology,** v. 10, n. 1, p. 143-154, 2017.

CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; SIMÕES, J.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, M. R. M.; COIMBRA, M. A.; VICENTE, A. A. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers,** v. 83, n. 1, p. 179-185, 2011.

CHAKRAVORTY, A.; BARMAN, G.; MUKHERJEE, S.; SA, B. Effect of carboxymethylation on rheological and drug release characteristics of locust bean gum matrix tablets. **Carbohydrate polymers,** v. 144, p. 50-58, 2016.

COIMBRA, M. A.; BARROS, A.; RUTLEDGE, D. N.; DELGADILLO, I. FTIR spectroscopy as a tool for the analysis of olive pulp cell-wall polysaccharide extracts. **Carbohydrate Research,** v. 317, n. 1, p. 145-154, 1999.

DE FARIAS SILVA, N. et al. Study of molecular interactions between Chitosan and Vi Antigen. Journal of Molecular Graphics and Modelling, v. 72, p. 148-155, 2017. DELGOBO, C. L.; GORIN, P. A. J.; TISCHER, C. A.; IACOMINI, M. The free reducing oligosaccharides of angico branco (*Anadenanthera colubrina*) gum exudate: an aid for structural assignments in the heteropolysaccharide. **Carbohydrate research,** v. 320, n. 3, p. 167-175, 1999.

EGÜÉS, I.; STEPAN, A. M.; ECEIZA, A.; TORIZ, G.; GATENHOLM, P.; LABIDI, J. Corncob arabinoxylan for new materials. **Carbohydrate polymers,** v. 102, p. 12-20, 2014.

FATHI, M.; MOHEBBI, M.; KOOCHEKI, A. Introducing Prunus cerasus gum exudates: Chemical structure, molecular weight, and rheological properties. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 946-955, 2016.

GOMEZ-ESTACA, J.; COMUNIAN, T. A.; MONTERO, P.; FERRO-FURTADO, R.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Encapsulation of an astaxanthin-containing lipid extract from shrimp waste by complex coacervation using a novel gelatin–cashew gum complex. **Food Hydrocolloids,** v. 61, p. 155-162, 12// 2016.

GUO, Q.; CUI, S. W.; WANG, Q.; HU, X.; WU, Y. KANG, J.; YADA, R. Structure characterization of high molecular weight heteropolysaccharide isolated from *Artemisia sphaerocephala* Krasch seed. **Carbohydrate Polymers,** v. 86, n. 2, p. 742-746, 2011/08/15/ 2011.

KEYS, A. S.; GARRAHAN, J. P.; CHANDLER, D. Calorimetric glass transition explained by hierarchical dynamic facilitation. **Proceedings of the National Academy of Sciences,** v. 110, n. 12, p. 4482-4487, 2013.

KURT, A.; CENGIZ, A.; KAHYAOGLU, T. The effect of gum tragacanth on the rheological properties of salep based ice cream mix. **Carbohydrate polymers,** v. 143, p. 116-123, 2016.

LIU, X.; MA, H.; YU, L.; CHEN, L.; TONG, Z.; CHEN, P. Thermal-oxidative degradation of high-amylose corn starch. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 115, n. 1, p. 659-665, 2014.

LUVANDA, A. M.; MACHARIA, I. N.; CHIKAMAI, B. N.; WAMBUGU, S. K. Gum Opoponax And Myrrh Market Structure, Conduct And Performance For Wajir County, Kenya. **Octa Journal of Environmental Research,** v. 5, n. 1, 2017. MATVEEV, Y. I.; GRINBERG, V. Y.; TOLSTOGUZOV, V. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. **Food Hydrocolloids,** v. 14, n. 5, p. 425-437, 2000.

MAURER-MENESTRINA, J.; SASSAKI, G. L.; SIMAS, F. F. GORIN, P. A. J.; IACOMINI, M. Structure of a highly substituted β-xylan of the gum exudate of the palm *Livistona chinensis* (Chinese fan). **Carbohydrate research**, v. 338, n. 18, p. 1843-1850, 2003.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. Food Research International, v. 46, n. 1, p. 387-398, 2012/04/01/ 2012.

MOSQUERA, L.; MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Food Research International,** v. 47, n. 2, p. 201-206, 2012.

MOTHÉ, C. G.; DE FREITAS, J. S. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FT-IR and EDXRF. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 116, n. 3, p. 1509-1514, 2014.

NUSSINOVITCH, A. Plant gum exudates of the world: sources, distribution, properties, and applications. CRC Press, Boca Raton (US), 2010.

ODONMAŽIG, P.; EBRINGEROVÁ, A.; MACHOVÁ, E.; ALFÖLDI, J. Structural and molecular properties of the arabinogalactan isolated from Mongolian larchwood (*Larix dahurica* L.). Carbohydrate research, v. 252, p. 317-324, 1994.

OLATUNJI, O.; RICHARD, O. Processing and Characterization of Natural Polymers. In: OLATUNJI, O. (Ed.). Natural Polymers: Industry Techniques and Applications. Cham: Springer International Publishing, 2016. p.19-61. ISBN 978-3-319-26414-1.

PACHUAU, L.; LALHLENMAWIA, H.; MAZUMDER, B. Characteristics and composition of Albizia procera (Roxb.) Benth gum. **Industrial Crops and Products,** v. 40, p. 90-95, 2012.

PALANIAPPAN, A.; YUVARAJ, S. S.; SONAIMUTHU, S.; ANTONY, U. Characterization of xylan from rice bran and finger millet seed coat for functional food applications. **Journal of Cereal Science,** v. 75, p. 296-305, 2017.

PARASKEVOPOULOU, A.; BOSKOU, D.; KIOSSEOGLOU, V. Stabilization of olive oil–lemon juice emulsion with polysaccharides. **Food Chemistry,** v. 90, n. 4, p. 627-634, 2005.

PEREIRA, J. O.; SOUZA, A. Q. L.; SOUZA, A. D. L.; CASTRO FRANÇA, S.;
OLIVEIRA, L. A. Overview on Biodiversity, Chemistry, and Biotechnological Potential of Microorganisms from the Brazilian Amazon. In: DE AZEVEDO, J. L. e QUECINE, M. C. (Ed.). Diversity and Benefits of Microorganisms from the Tropics. Cham: Springer International Publishing, 2017. p.71-103. ISBN 978-3-319-55804-2.

PONDER, G. R.; RICHARDS, G. N. Arabinogalactan from Western larch, Part II; a reversible order-disorder transition. **Journal of carbohydrate chemistry,** v. 16, n. 2, p. 195-211, 1997.

RAZMKHAH, S.; MOHAMMADIFAR, M. A.; RAZAVI, S. M. A.; ALE, M. T. Purification of cress seed (*Lepidium sativum*) gum: Physicochemical characterization and functional properties. **Carbohydrate polymers**, v. 141, p. 166-174, 2016.

RUIZ-GARCÍA, M.; ESCOBAR-ARMEL, P.; THOISY, B.; MARTÍNEZ-AGÜERO, M.; PINEDO-CASTRO, M.; SHOSTELL, J. M. Biodiversity in the Amazon: Origin Hypotheses, Intrinsic Capacity of Species Colonization, and Comparative Phylogeography of River Otters (*Lontra longicaudis* and *Pteronura brasiliensis*, *Mustelidae*, *Carnivora*) and Pink River Dolphin (Inia sp., Iniidae, Cetacea). Journal of Mammalian Evolution, January 11 2017.

SAND, A.; KWARK, Y.-J. Modification of guar gum through grafting of acrylamide with potassium bromate/thiourea redox initiating system. **Fibers and Polymers,** v. 18, n. 4, p. 675-681, 2017.

SILVA, D. A.; SANTOS. P. H.; PENA. R. S. Colloidal and rheological behavior of aqueous dispersions of buriti tree (*mauritia flexuosa*) gum. **Emirates Journal of Food** and Agriculture, v. 29, p. 716-723, 2017.

SIMAS-TOSIN, F. F.; BARRAZA, R. R.; MARIA-FERREIRA, D.; WERNER, M. F. P.; BAGGIO, C. H.; WAGNER, R.; SMIDERLE, F. R.; CARBONERO, E. R.; SASSAKI, G. L.; IACOMINI, M. Glucuronoarabinoxylan from coconut palm gum exudate: Chemical structure and gastroprotective effect. **Carbohydrate polymers,** v. 107, p. 65-71, 2014. SIMS, I. M.; FURNEAUX, R. H. Structure of the exudate gum from Meryta sinclairii. **Carbohydrate Polymers,** v. 52, n. 4, p. 423-431, 2003.

SINGH, B.; SHARMA, S.; DHIMAN, A. Acacia gum polysaccharide based hydrogel wound dressings: Synthesis, characterization, drug delivery and biomedical properties. **Carbohydrate Polymers,** v. 165, p. 294-303, 2017.

SMITH, N. Palms and People in the Amazon. Springer, 2014. ISBN 3319055097.

STEFANOVIC, J.; JAKOVLJEVIC, D.; GOJGIC-CVIJOVIC, G.; LAZIC, M.; VRVIC, M. Synthesis, characterization, and antifungal activity of nystatin—gum arabic conjugates. Journal of Applied Polymer Science, v. 127, n. 6, p. 4736-4743, 2013.

SUN, X. F.; SUN, R. C.; ZHAO, L.; SUN, J. X. Acetylation of sugarcane bagasse hemicelluloses under mild reaction conditions by using NBS as a catalyst. **Journal of applied polymer science,** v. 92, n. 1, p. 53-61, 2004.

TAVARES, S. A.; PEREIRA, J.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTA, C. J.; PEREIRA, L.; MISSAGIA, S. V. Caracterização físico-química da mucilagem de inhame liofilizada. **Ciência e Agrotecnologia**, p. 973-979, 2011.

VASHISTH, P.; NIKHIL, K.; ROY, P.; PRUTHI, P. A.; SINGH, R. P.; PRUTHI, V. A novel gellan–PVA nanofibrous scaffold for skin tissue regeneration: Fabrication and characterization. **Carbohydrate polymers,** v. 136, p. 851-859, 2016.

VILLETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; SOLDI, M. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V. Thermal degradation of natural polymers. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 67, n. 2, p. 295-303, 2002.

YAMASSAKI, F. T.; LENZI, R. M.; CAMPESTRINI, L. H.; BOVO, F.; SEYFRIED, M.; SOLDERA-SILVA, A.; STEVAN-HANCKE, F. R.; ZAWADZKI-BAGGIO, S. F.; PETTOLINO, F. A.; BACIC, A. Effect of the native polysaccharide of cashew-nut tree gum exudate on murine peritoneal macrophage modulatory activities. **Carbohydrate polymers,** v. 125, p. 241-248, 2015.

ZAURO, S. A.; VISHALAKSHI, B. Amphoteric gellan gum-based terpolymermontmorillonite composite: synthesis, swelling, and dye adsorption studies. **International Journal of Industrial Chemistry**, p. 1-18, 2017.

ZHOU, X. L.; SUN, P. N.; BUCHELI, P.; HUANG, T. H.; WANG, D. FT-IR methodology for quality control of arabinogalactan protein (AGP) extracted from green

tea (Camellia sinensis). Journal of agricultural and food chemistry, v. 57, n. 12, p. 5121-5128, 2009.

Capítulo 5

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BURITI (Mauritia flexuosa) TREE GUM

ACCEPTED FOR PUBLICATION IN THE JOURNAL FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY (CAMPINAS)

Diego Aires da Silva^{a,b}, Rosinelson da Silva Pena^{b,*}

^aFood Technology Department, Natural Science and Technology Center, University of Pará State (UEPA), CEP: 66050-540, Belém, PA, Brazil.

^bFaculty of Food Engineering, Institute of Technology, Federal University of Pará (UFPA), CEP: 66075-110, Belém, PA, Brazil.

Accept (02-Dec-2017).

ABSTRACT

Moisture adsorption and desorption isotherms from buriti tree gum (BG) were obtained at different temperatures (25 to 55 °C) in a water activity range of 0.1 to 0.9. The isotherms were classified as type II. The hysteresis loop and moisture of the monolayer decreased as temperature increased and Halsey's equation proved able to predict with good precision the product's sorption isotherms in the conditions studied. BG's isosteric heats of moisture adsorption and desorption were close to the latent heat of vaporization of pure water for moisture levels above 30 g/100 g db and exponentially increased below that level. The enthalpy-entropy compensation theory and the isokinetic relationship were applied and indicated that BG's moisture adsorption and desorption processes are spontaneous. The integral sorption properties indicated that the increase in surface tension at BG's moisture sorption sites was more representative for the desorption process.

Keywords: Mauritia flexuosa; isotherm; water sorption; enthalpy; entropy; modeling.

1 INTRODUCTION

The buriti tree (*Mauritia flexuosa*) belongs to the family Arecaceae and is one of the most unique palm trees in Brazil, mostly found in flooded and wet areas in the country's Center, North, and Northeast regions (SMITH, 2015). The tree's fruit is rich in vitamins A, B, and C, calcium, iron, and proteins and its pulp provides oil rich in carotenoids and other antioxidants (CÂNDIDO; SILVA; AGOSTINI-COSTA, 2015). From the tree's leaves and stalks, fibers with excellent properties are extracted and its trunk produces an exudate that provides a gum made up of polysaccharides (CANTU-JUNGLES et al., 2015).

Gums can be defined in practical terms as molecules with high molecular weight featuring hydrophilic or hydrophobic characteristics, which usually have colloidal properties, and which are able to produce gels when combined with an appropriate solvent. Those gums come from plants (algae, seeds, and tree exudate), microorganisms, or from chemical changes of natural polysaccharides (NUSSINOVITCH, 2010). The gums exudated from trees are more structurally complex compounds whose physical properties (viscosity, gel formation, colloidal nature, and adhesiveness) are key factors for their commercial value (SASHIDHAR; RAJU; KARUNA, 2014).

The gums from plant exudate are applied in several industrial segments. In the food industry, they are used in confectionery products with high sugar content and low moisture to prevent saccharose crystallization, besides as thickeners and emulsion stabilizers in salad dressings (PARASKEVOPOULOU; BOSKOU; KIOSSEOGLOU, 2005). They are also used in frozen products as mix stabilizers; in dehydrated products to protect important compounds such as vitamin C and anthocyanins and to improve solubility; as microencapsulants of aromas, dyes, and oils; in wine clarifying; and as emulsifiers in beverages and meat products (NUSSINOVITCH, 2010).

The functions derived from the gums' physical and chemical properties are closely related to the interactions of polysaccharides with water. The ratio between a product's water content and relative humidity at equilibrium, at constant temperature, can be expressed through characteristic curves called moisture sorption isotherms (CHISTÉ et al., 2015). In turn, the sorption thermodynamic properties, determined from those isotherms, provide a better understanding of the equilibrium between water and the solutes that make up the product, such as water affinity with the solutes and the spontaneity of the sorption process (FASINA, 2006).

Differential enthalpy or net isosteric heat of sorption defines the amount of heat released or absorbed during the sorption process at constant pressure and is used as an indicator of the strength of the bond between water and the solutes in the product (MOREIRA et al., 2008). When this heat is added up with the latent heat of vaporization of free water, at a given temperature, the integral isosteric heat of sorption is obtained, i.e., the total energy required to transfer the water molecules in vapor state to a solid surface or vice versa (FASINA, 2006; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2015). In turn, the differential entropy of a material is proportional to the number of sorption sites available, corresponding to a specific energy level, and indicates the state of mobility of the water molecules in the product (MOREIRA et al., 2008). Entropy describes the degree of disorder and randomness of movement of water molecules and has been used to explain the water sorption modes in biological materials (MAZZA; LEMAGUER, 1978).

Thermodynamic properties, such as enthalpy and entropy, are required to outline a process and to qualitatively understand the state of water on the food's surface. Variations in enthalpy provide the measure of energy variation in the interaction between water molecules and the adsorbent. Entropy, on the other hand, can be associated with the binding or repelling of forces in the system and, consequently, with the spatial arrangement of the water-adsorbent relationship. Thus, entropy characterizes the degree of order or disorder in the water-adsorbent system (XIAO; TONG, 2013). Gibbs free energy is impacted by the thermodynamic properties, enthalpy, and entropy and indicates the energy spontaneity of the water-adsorbent interaction to provide the measure of energy availability in the process. If the value of this property is negative, the process is spontaneous, whereas it is non-spontaneous if the value is positive. In system with many constituents, such as foods and polysaccharides, Gibbs free energy does not depend only on pressure and temperature, but also on the amount of each component (RIZVI, 2005).

In face of that, this study aimed to investigate the hygroscopic behavior of the gum extracted from buriti tree trunk through moisture sorption isotherms obtained at different temperatures, as well as to assess the fit of mathematical models to the sorption data and determine the differential and integral thermodynamic properties of the interaction between water molecules and the product.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 OBTAINING AND PURIFYING BURITI TREE GUM

The raw exudate from buriti tree trunk (1 kg) was collected in April 2015 in Cametá Tapera island (Pará, Brazil) (2°09'02.77" S and 49°26'15.57" W). The exudate was collected from the trunk at 0.8 m from the ground and stored in polyethylene bags at 25 °C. In order to obtain the gum, the raw exudate was suspended in distilled water (1:10, w/v) at room temperature (≈ 25 °C) for dissolving for 24 h with no stirring. Next, the solution was filtrated with a 1 mm sieve and the filtrate was centrifuged at 2,778 x *g* for 10 min (Suprafug 22, Heraeus Sepatech). The impurities were discarded and the supernatant was added with absolute ethanol (1:3 gum:ethanol solution, v/v) The buriti

tree gum (BG) (precipitate fraction) was dried in an oven with air circulation (50 $^{\circ}C/24h$), ground, and stored in flasks at 25 $^{\circ}C$.

2.2 BG CENTESIMAL COMPOSITION

BG's contents of moisture, ashes, lipids, and proteins (with a nitrogen-to-protein conversion factor of 6.25) were determined using methodologies recommended by the Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995). Total carbohydrates were determined by difference (100 – (moisture, ashes, lipids, proteins)).

2.3 BG SORPTION ISOTHERMS

The moisture adsorption and desorption isotherms were obtained in a Vapor Sorption Analyzer (VSA) (Aqualab VSA, Decagon, WA, USA). Approximately 1 g BG was weighed in an analytical balance, placed in a desiccator with silica gel, and held under vacuum at 25 °C for 24 h to ensure water activity (a_w) < 0.1 in the sample. After this step, a representative amount of the sample (600 to 800 mg) was weighed in a stainless steel capsule of the VSA using the equipment's own micro analytical balance. The device was programmed to obtain the data in an adsorption-desorption cycle for a range of 0.1 to 0.9 a_w by the Dynamic Vapor Sorption (DVS) method. The equilibrium condition was programmed for a change in mass per change in time (trigger %dm/dt value) below 0.05 for two consecutive measures. The equipment was programmed to obtain the equilibrium data in 0.05 a_w intervals. After the analysis, the dry mass of the sample in the capsule was determined in an oven at 105 °C (AOAC, 1995). Isotherms were obtained at 25 °C, 35 °C, 45 °C, and 55 °C.

2.4 SORPTION ISOTHERMS MODEL

Monolayer moisture (m_o) was determined for the adsorption and desorption processes using the linearized BET equation (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) and linear regression:

$$\frac{a_{w}}{(1-a_{w})m} = \frac{1}{m_{o}C} + \frac{(C-1)}{m_{o}C} a_{w}$$
(1)

where: m = moisture (g/100 g dry base - db); $a_w = water activity$; $m_o = monolayer moisture (g/100g db)$, and C = constant related to the adsorption heat.

The following five three-parameter mathematical models were fitted by nonlinear regression to the sorption data:

Modified Chunge – Pfost

$$m = \frac{-1}{a} \ln \left[-\frac{(T+b)}{c} \ln(a_w) \right]$$
(2)

Modified GAB

$$m = \frac{a\left(\frac{c}{T}\right)ba_{w}}{(1 - ba_{w})\left[1 - ba_{w} + \left(\frac{c}{T}\right)ba_{w}\right]}$$
(3)

Modified Halsey

$$m = \left[\frac{-\exp(a+b.T)}{\ln(a_w)}\right]^{\frac{1}{c}}$$
(4)

Modified Henderson

$$m = \left[-\frac{1}{a(T+b)} \ln(1-a_w) \right]^{\frac{1}{c}}$$
(5)

Modified Oswin

$$\mathbf{m} = (\mathbf{a} + \mathbf{b}.\mathbf{T}) \left[\frac{\mathbf{a}_{w}}{1 - \mathbf{a}_{w}} \right]^{\frac{1}{c}}$$
(6)

where: $m = moisture content (g/100 g db); a_w = water activity; T = temperature (K); terms a, b, and c are the parameters to be estimated by fitting.$

2.5 ISOSTERIC HEAT AND DIFFERENTIAL ENTROPY OF SORPTION

The isosteric heat of sorption (Q_{st}) is defined as the sum of the heat of vaporization of pure water (ΔH_{vap}) and the net isosteric heat of sorption (q_{st}) (Eq. 7), which was
determined from the moisture sorption data using the integrated form of the Clausius-Clapeyron equation (Eq. 8) and linear regression, assuming q_{st} was independent of temperature (RIZVI, 2005; XIAO; TONG, 2013).

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_{vap} \tag{7}$$

$$\left|\frac{d(\ln a_{W})}{d(1/T)}\right|_{m} = \frac{-q_{st}}{R}$$
(8)

where, Q_{st} = isosteric heat of sorption (kJ/kg); q_{st} = net isosteric heat of sorption (kJ/kg); ΔH_{vap} = heat of vaporization of pure water at the average of the temperatures considered in this study (2,406.7 kJ/kg at 40 °C); a_w = water activity; m = moisture content (g/100 g db); T = temperature (K); R = universal gas constant (0.4618 kJ/kg.K).

The changes in enthalpy (Δ H) and entropy (Δ S) were calculated by Eq. 9, obtained by combining the Gibbis-Helmholtz (Eq. 10) and Van't Hoff (Eq. 11) equations (RIZVI, 2005; XIAO; TONG, 2013). The Δ H and Δ S values were calculated from the angular (Δ H/R) and linear (Δ S/R) coefficients of the slope ln(a_w) versus 1/T for constant moisture.

$$\ln a_{w} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$
(9)

$$\Delta \mathbf{H} = \Delta \mathbf{G} + \mathbf{T} \Delta \mathbf{S} \tag{10}$$

$$\Delta G = -RT \ln a_{w} \tag{11}$$

where, ΔH = change in differential enthalpy (kJ/kg), ΔS = change in differential entropy (kJ/kg.K); ΔG = Gibbs free energy (kJ/kg).

2.6 ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION THEORY

In order to assess the effect of temperature on the sorption behavior, the following linear correlation between ΔH and ΔS was calculated using the following equation: $\Delta H = \Delta G_{\beta} + T_{\beta} \Delta S \qquad (12)$

where, T_{β} = isokinetic temperature (K) and ΔG_{β} = Gibbs free energy at T_{β} (kJ/kg).

In order to ratify the compensation theory, Krug, Hunter e Grieger (1976) recommend a statistical test that compares the value of T_{β} with the value of the harmonic mean temperature (T_{hm}) obtained by the following equation:

$$T_{\rm hm} = \frac{n_{\rm i}}{\sum_{\rm l}^{\rm n}({\rm l}/{\rm T})}$$
(13)

where n_i is the number of isotherms. The enthalpy-entropy compensation theory can only be applied if $T_\beta \neq T_{hm}$. When $T_\beta > T_{hm}$, the process is governed by enthalpy, otherwise $(T_\beta < T_{hm})$, it is entropy that governs the process.

The following equations were used for the statistical test, with 99% confidence interval to calculate T_{β} throughout the data range observed:

$$\mathbf{T}_{\beta} = \overline{\mathbf{T}}_{\beta} \pm \mathbf{t}_{\mathrm{m-2},\alpha/2} \sqrt{\mathrm{Var}(\mathbf{T}_{\beta})} \tag{14}$$

$$\overline{T}_{\beta} = \frac{\sum \left(\Delta H - \overline{\Delta H}\right) \left(\Delta S - \overline{\Delta S}\right)}{\sum \left(\Delta S - \overline{\Delta S}\right)^2}$$
(15)

$$\operatorname{Var}(T_{\beta}) = \frac{\sum \left(\Delta H - \overline{\Delta G} - T_{\beta} \Delta S\right)^{2}}{(m-2)\sum \left(\Delta S - \overline{\Delta S}\right)^{2}}$$
(16)

where: $m = number of \Delta H$ and ΔS data pairs; $\overline{\Delta}H$, $\overline{\Delta S}$, and $\overline{\Delta G}$ are the mean values of enthalpy (kJ/kg), entropy, (kJ/kg.K), and free energy (kJ/kg), respectively. If the harmonic mean temperature (T_{hm}) value is within the range calculated for the isokinetic temperature (T_β), the ratio between the ΔH and ΔS values reflect only experimental errors. In that case, the existence of chemical and physical factors interfering in the process cannot be supported.

2.7 INTEGRAL PROPERTIES

Spreading pressure (π) was calculated using the following equation:

$$\pi = \frac{\mathrm{KT}}{\mathrm{A}_{\mathrm{m}}} \int_{0}^{\mathrm{a}_{\mathrm{w}}} \frac{\mathrm{\theta}}{\mathrm{a}_{\mathrm{w}}} \mathrm{d}\mathrm{a}_{\mathrm{w}}$$
(17)

where, $\pi =$ spreading pressure (J/m²); K = Boltzmann constant (1.38×10⁻²³ J/K); A_m = the surface area of a water molecule (1.06×10⁻¹⁹ m²); θ = ratio of moisture content (m) and monolayer moisture content (m_o). Plugging Halsey's equation (Eq. 4) into Eq. 17 and making an adjustment at the lower threshold of the integral for 0.05, since for a_w = 0 the solution of the equation is undetermined, yields Eq. 18, which was used to calculate the π values for different temperature conditions. The π values corresponding to the range of 0 – 0.05 a_w were corrected according to the analytical procedure used by MCMINN e MAGEE (2003).

$$\pi = \frac{\mathrm{KT}}{\mathrm{A}_{\mathrm{m}}\mathrm{m}_{\mathrm{o}}} \frac{\left[\exp(\mathrm{a} + \mathrm{bT})\right]^{l/c}}{(l/c - 1)} \left| \left(-\ln \mathrm{a}_{\mathrm{w}}\right)^{l - l/c} \right|_{0.05}^{\mathrm{a}_{\mathrm{w}}}$$
(18)

Net integral enthalpy (q_{in}) (kJ/kg) was determined using the integrated form of Eq. 19 and linear regression, while Eq. 20 was used to calculate the net integral entropy values (ΔS_{in}) (kJ/kg.K).

$$\left|\frac{\partial(\ln a_{w})}{\partial(1/T)}\right|_{\pi} = -\frac{q_{in}}{R}$$
(19)

$$\Delta S_{in} = -\frac{q_{in}}{T} - R \ln a_w^*$$
⁽²⁰⁾

where, $a_w^* =$ geometric mean water activity at a constant π .

2.8 STATISTICAL ANALYSIS

The software Statistica Kernel Release 7.1 (StatSoft Inc., 2006, Tulsa, OK, USA) was used for the linear and nonlinear regression procedures. In the nonlinear, the Levenberg-Marquardt algorithm was used with a convergence criterion of 10^{-6} . The coefficient of determination (\mathbb{R}^2) and the mean relative percentage deviation modulus (E) (Eq. 21) were used to compare the fit precision of the models.

$$E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\left| m_{exp,i} - m_{pre,i} \right|}{m_{exp,i}}$$
(21)

where, $m_{exp,i}$ = ith experimentally observed moisture content; $m_{pre,i}$ = ith predicted moisture ratio moisture content; n = number of observations.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 BG CENTESIMAL COMPOSITION

The buriti tree gum (BG) studied had the following composition: 11.48 g/100 g wb (± 0.02) moisture, 0.75 g/100 g db (± 0.11) ashes, 2.82 g/100 g db (± 0.12) proteins, 0.22 g/100 g db (± 0.02) lipids, and 96.20 g/100 g db (± 0.10) carbohydrates. BG composition is similar to the composition of cashew tree gum, which, according to Porto, Augusto e Cristianini (2015) and Porto e Cristianini (2014), has, on average: 13.03 and 10.51 g/100 g wb moisture, 0.78 and 0.84 g/100 g db ashes, 0.88 and 0.90 g/100 g db proteins, 0.55 and 0.01 g/100 g db lipids, and 97.73 and 98.25 g/100 g db carbohydrates.

Porto e Cristianini (2014) also evaluated Arabic gum and found 10.88 g/100 g wb moisture, 3.36 g/100 g db ashes; 1.15 g/100 g db proteins; 0.36 g/100 g db lipids, and 95.53 g/100 g db carbohydrates.

3.2 BG'S SORPTION ISOTHERMS

The experimental data of moisture sorption for BG, at the different temperatures, are represented as moisture sorption isotherms in Fig. 1.



Figure 1 Moisture (a) adsorption and (b) desorption isotherms of buriti tree gum at (\bigcirc) 25 °C, (\Box) 35 °C, (\diamondsuit) 45 °C, and (\triangle) 55 °C.

Based on the behavior of the curves, all isotherms are classified as type II (sigmoid-like isotherms) (BRUNAUER et al., 1940) and, in particular, they were more consistent with Langmuir-like type-II isotherms according to the quantitative criterion proposed by Yanniotis e Blahovec (2009). Type-II behavior was observed by TORRES et al. (2012) for adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar gum, locust gum, tragacanth gum, and xanthan gum at different temperatures (20 - 65 °C). Other authors also observed type-II sorption isotherms for four varieties of chia seeds (MOREIRA et al., 2012) and for the skin, pulp, and fibrous part of buriti (*Mauritia flexuosa*) (MELO et al., 2011).

The moisture adsorption and desorption isotherms (Fig. 1) show that the increase in temperature led to a decrease in equilibrium moisture for constant a_w . According to IGLESIAS; CHIRIFE (1982), the kinetic energy associated with the water molecules present in food matrices tends to increase with temperature, causing weaker attraction

forces among water and solute molecules, which favors water molecules escaping and a decrease in moisture. SHIVHARE et al. (2004) and Vishwakarma, SHIVHARE e NANDA, 2011) found similar behaviors for moisture adsorption of mushrooms and guar gum (*Cyamposis tetragonoloba*), respectively.

The fits of the BET equation (Eq. 1) to the experimental data ($R^2 > 0.99$) yielded the values of monolayer moisture (m_o) for the BG adsorption process at 7.17 g/100 g db (25 °C), 7.04 g/100 g db (35 °C), 6.06 g/100 g db (45 °C), and 6.02 g/100 g db (55 °C). The value of m_o for adsorption indicates the moisture at which the product will have the greatest stability in decay processes (PAVAN; SCHMIDT; FENG, 2012). In turn, mo values for the desorption process were 9.74 g/100 g db (25 °C), 9.07 g/100 g db (35 °C), 8.79 g/100 g db (45 °C), and 7.20 g/100 g db (55 °C), with $R^2 > 0.98$. Removing water from BG, at moisture levels below the m_o value of the desorption process, will require significantly higher amounts of energy than the latent heat of water vaporization, which might be too costly for a possible drying process (MISHRA; OORAIUL; TEMELLI, 1996). The values of m_0 both for adsorption and desorption decreased as temperature increased. According to Iglesias e Chirife (1976), this behavior can be attributed to physical and chemical changes in the product induced by the increase in temperature. Furthermore, the increase in temperature raises the energy level of water molecules and increases the distance of the water-solute interaction sites, thus decreasing the stability of the water molecules (PALIPANE; DRISCOLL, 1993).

3.3 MATHEMATICAL MODELING OF SORPTION ISOTHERMS

The parameters of the five mathematical models fitted to the data of BG moisture sorption and of the statistical parameters of the respective fits are presented in Table 1.

 Table 1 Parameters of mathematical modeling of sorption isotherms of buriti tree
 gum at different temperatures.

	Sorption process/Model number									
Parameter	Adsorption					Desorption				
	BET	Chung-Pfost	GAB	Halsey	Henderson	BET	Chung-Pfost	GAB	Halsey	Henderson
a*	0.09	6.42	4.85	1.0 x10 ⁻⁴	33.36	0.10	7.27	6.41	1.0x10 ⁻⁴	33.36
b*	-157.12	0.94	-4.7x10 ⁻³	-10.66	-0.06	-217.16	0.91	-7.8x10 ⁻³	-144.28	-0.06
c*	404.96	8.9x10 ³	1.52	1.10	2.09	288.46	1.0×10^4	1.68	1.28	2.09
R ²	0.916	0.990	0.995	0.949	0.987	0.925	0.968	0.983	0.932	0.975
E	17.93	6.99	4.66	16.23	7.33	13.37	11.06	8.25	13.88	7.50

*Equation parameters; R^2 = coefficient of determination; E = mean relative percentage deviation modulus.

According to Peng et al. (2007), values of E below 10% indicate good fits for practical purposes. Based on this criterion and on the R² value, the modified Halsey and Oswin models (R² > 0.97 and E < 8.3) had the best fits both to the BG adsorption and desorption data. In addition, the modified GAB model (R² > 0.98 and E < 7.5) also had good fits to the adsorption data. For having the best mean value of E (E = 0.91) between the adsorption and desorption processes, the modified Halsey model was used to calculate the thermodynamic parameters. The good fits of that model to the BG moisture sorption data can be verified in Fig. 2.



Figure 2 Moisture (\bigcirc) adsorption and (\square) desorption isotherms of buriti tree gum ((a) 25 °C, (b) 35 °C, (c) 45 °C, and (d) 55 °C) fitted by the modified Halsey model ((—) adsorption and (----) desorption).

The Halsey model was also the best in predicting the adsorption isotherm of guar gum (Cyamposis tetragonoloba) obtained from different parts of the guar seed (guar grain and guar splits) (VISHWAKARMA et al., 2011).

Fig. 2 shows the formation of the hysteresis loop between the BG moisture adsorption and desorption isotherms for an a_w range between 0.2 and 0.8. It can also be seen that this loop decreases as temperature increases, virtually disappearing at 55 °C. A similar behavior was observed by Mousa et al. (2014) for the sorption isotherms of Malaysian paddy (20 – 50 °C). Countless qualitative propositions involving factors such as the presence of local metastable domains, fixation of molecules by chemisorption, phase transition, and capillarity phenomena can be used to explain the appearance of the hysteresis loop in sorption processes (LABUZA; CASSIL; SINSKEY, 1972).

3.4 DIFFERENTIAL THERMODYNAMIC PROPERTIES

The a_w values calculated by the modified Halsey equation for different levels of equilibrium moisture, in the range of 6 to 50 g/100 g db, and for different working temperatures were used to estimate the isosteric heats and the different entropies for the BG moisture adsorption and desorption processes. Values of $R^2 > 0.99$, for the correlation ln a_w versus 1/T, at all moisture levels studied, indicated the excellent fits of the Clausius-Clapeyron equation to the experimental data. Fig. 3a shows the behavior of the isosteric heat of sorption (Q_{st}) as a function of moisture for the BG moisture sorption processes.



Figure 3 Isosteric heat (a) and differential entropy (b) of (\bigcirc) adsorption and (\Box) desorption of buriti tree gum as a function of equilibrium moisture content.

The curves show that, for moisture levels above 20 g/100 g db, the energy involved both in the adsorption and desorption processes is basically the latent heat of vaporization (adsorption) or condensation (desorption) of pure water. Below that moisture level, the Q_{st} values for both processes exponentially increase, which is more

representative for moistures below 10 g/100 g db – the region where the product's moisture monolayer (m_o) is – for the adsorption (6.02 - 7.17 g/100 g db) and desorption (7.20 - 9.74 g/100 g db) processes. At low moisture levels, several polar sites are active on the product's surface, which favors a greater degree of water molecule binding and, consequently, a higher Q_{st} value (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2003). Similar behaviors for the effect of moisture on Q_{st} were observed by Pérez-Alonso et al. (2006) and by Ansari et al. (2011) for moisture sorption of blended carbohydrate polymers and glucose syrup, respectively.

The Q_{st} values for the desorption process were above those observed for the adsorption process (Fig. 3a) and the difference in energy of approximately 50 kJ/kg for a moisture level of 20 g/100 g db reached values above 700 kJ/kg for 5 g/100 g db. This behavior indicates a higher number of polar sites on the surface of BG during the desorption process, which involves greater binding energy compared to the adsorption process (TSAMI, 1991). A similar behavior was observed by Benado e Rizvi (1985) for rice moisture sorption processes and by Al-Muhtaseb et al. (2004) for the moisture sorption of potato starch, high-amylopectin starch, and high-amylose starch.

Fig. 3b shows the sorption differential entropy (Δ S) behavior as a function of equilibrium moisture for BG. According to the curves, there is a strong dependency between Δ S and equilibrium moisture for moisture levels below 20 g/100 g db, the region where the Δ S value exponentially increases, similarly to what is observed for Q_{st}. The increase observed in Δ S is attributed to the increase in moisture sorption intensity as moisture decreases. Since entropy is an index of irregularity in the sorption process, it can be said that the lower the BG moisture, the higher the irregularity in both the adsorption and desorption processes (MALEKI MAJD et al., 2013).

Similarly to what occurred with isosteric heat (differential enthalpy) of sorption, the differential entropy values were higher for the desorption than for the adsorption process (Fig. 3b) and the difference in Δ S value increased seven fold when moisture dropped from 20 to 10 g/100 g db. According to Al-Muhtaseb et al. (2004), the higher Δ S values observed for the desorption process indicate that, during this process, water molecules have greater mobility than during adsorption. Those authors observed a similar behavior for moisture sorption processes for potato starch, high-amylopectin starch, and high-amylose starch. According to Pérez-Alonso et al. (2006), entropy is not necessarily a measure of total order or disorder in the system, but rather a measure of the different levels of the adsorption/desorption process.

3.5 ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION

The enthalpy-entropy compensation theory was used to assess the relationship of physical and chemical phenomena in the BG moisture sorption process. The theory establishes that, in order to minimize changes in free energy due to those phenomena, compensation occurs through a change in ΔH or ΔS values from the nature of the interaction between the solute and the solvent and, therefore, the relationship between ΔH and ΔS for a specific reaction follows a linear behavior (HERCIGONJA; RAKIC, 2015).

From the linear regression of Eq. 12, the values of isokinetic temperature (T_β) and Gibbs free energy at T_β (ΔG_β) were obtained at 495.9 K and -205.0 kJ/kg ($R^2 = 0.98$) for the moisture adsorption process and 330.0 K and -137.6 kJ/kg ($R^2 = 0.99$) for the moisture desorption process of BG. T_β values for the sorption processes different from the harmonic mean temperature ($T_{hm} = 312.7$ K) validate the application of the compensation theory in the present study. In turn, the fact that T_β was greater than T_{hm} both for adsorption and desorption indicates that both processes are governed by enthalpy (KRUG et al., 1976). Moreover, values of $\Delta G_\beta < 0$ indicate that both processes are spontaneous (SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2015) and suggest strong intermolecular or binding interactions between water molecules and the product (related to enthalpy), which promotes a greater reduction in configurational freedom of the water molecules and, hence, a greater order in the system (related to entropy) (XIAO; TONG, 2013). Different authors have applied the isokinetic theory to assess moisture sorption processes of pear seeds (HASSINI et al., 2015), and mucilage for chia seeds (VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ et al., 2015) and observed that those processes are also controlled by enthalpy.

3.6 INTEGRAL THERMODYNAMIC PROPERTIES

The net integral enthalpy of sorption (q_{in}) and net integral entropy of sorption (ΔS_{in}) were determined in a similar manner as those employed to determine the differential properties of sorption, however, in this case, the spreading pressure property was used instead of equilibrium moisture. The property π represents the excess free energy on the surface and provides an indication of the increase in surface tension at the sorption sites due to the adsorbed molecules (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

The values of π increase with a_w for both the BG moisture adsorption and desorption processes (Fig. 4) for the whole range of a_w and temperature studied.



Figure 4 Spreading pressure of adsorption (a) and desorption (b) process for buriti tree gum as a function of water activity at (\bigcirc) 25 °C, (\square) 35 °C, (\diamondsuit) 45 °C, and (\triangle) 55 °C.

In addition, it can be observed that, for the same a_w level, the value of π for desorption (Fig. 4b) was always higher than for adsorption (Fig. 4a) and decreased as temperature increased, an effect which was more representative of the desorption process. Similar behaviors were observed by MCMINN; MAGEE (2003).

Fig. 5 shows the values of q_{in} and ΔS_{in} as a function of equilibrium moisture for the BG moisture adsorption and desorption processes at the mean working temperature (40 °C).



Figure 5 Net integral (a) enthalpy and (b) entropy of (\bigcirc) adsorption and (\square) desorption of buriti tree gum as a function of equilibrium moisture content at 40 °C.

For low moisture levels, the value of q_{in} increased until reaching a maximum of 359.9 kJ/kg at 9.57 g/g db moisture for adsorption and 669.2 kJ/kg at 11.72 g/g db moisture for desorption, then it gradually decreased for higher moisture levels (Fig. 5a). According to MCMINN; MAGEE (2003), the low q_{in} values observed for low moisture levels are attributed to the occupation of sorption sites on the outermost surface of the product. As moisture increased, stronger bonds occur among water molecules and polar sites on the surface, which causes an increase in q_{in} until a maximum value is reached, when those sites are fully covered. From that point onwards, less favorable bonds of water with the product's surface sites and the formation of multilayers cause a progressive decrease in q_{in} value. A similar behavior was observed by TORRES et al. (2012) for the adsorption process of guar, locust bean, and xanthan gums.

For low moisture levels, the value of ΔS_{in} decreased until reaching a minimum of -0.83 kJ/kg at 13.94 g/g db moisture for adsorption and -1.79 kJ/kg at 13.11 g/g db moisture for desorption, then it gradually increased for higher moisture levels (Fig. 5b). The reduction in ΔS_{in} value is related to the increase in the restriction of movement (loss of rotational freedom or degree of randomness) of water molecules until the more available surface sites become saturated and the polar sites (strong bonds) are fully covered. The minimum values observed correspond to the formation of the monolayer, while the increase in ΔS_{in} value observed from that moisture level onwards is attributed to the increase in mobility of water molecules and to the formation of multilayers (MCMINN; MAGEE, 2003). A similar behavior was observed by those authors for potato moisture sorption and by Benado e Rizvi (1985) for rice sorption process.

4 CONCLUSION

The BG moisture sorption isotherms were classified as type II at the temperature range studied. The increase in temperature caused a decrease in equilibrium moisture for the same a_w level and also influenced hysteresis, which was pronounced at 25 °C and virtually disappeared at 55 °C. The modified Halsey model satisfactorily described the experimental data of BG moisture sorption. A linear correlation was observed between enthalpy and entropy in the BG moisture adsorption and desorption processes. The isosteric heats of BG moisture adsorption and desorption decreased as moisture increased

and reached values equivalent to the latent heat of vaporization of pure water at moisture above 30 g/100 g db. The behavior of entropy of the sorption system indicated a greater interaction of water molecules and BG for moisture levels below 20 g/100 g db. In turn, the integral sorption properties indicated an increase in surface tension at BG's moisture sorption sites due to the water molecules adsorbed, which was more representative for the desorption than for the adsorption process. In addition, the isokinetic relationship indicated that both BG moisture adsorption and desorption are spontaneous processes.

REFERENCE

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 297-307, 2// 2004.

ANSARI, S. et al. Modeling the Effect of Glucose Syrup on the Moisture Sorption Isotherm of Figs. **Food Biophysics**, v. 6, n. 3, p. 377-389, 2011.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International**. Arlington, Va.: AOAC International: volumes (loose-leaf) p. 1995.

BENADO, A. L.; RIZVI, S. S. H. Thermodynamic Properties of Water on Rice as Calculated from Reversible and Irreversible Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 1, p. 101-105, 1985.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. Journal of the American Chemical Society, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940/07/06 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938/02/01 1938.

CABALLERO-CERÓN, C. et al. Moisture Sorption Isotherms of Foods: Experimental Methodology, Mathematical Analysis, and Practical Applications. In: GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F.;ALAMILLA-BELTRÁN, L., et al (Ed.). Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems. New York, NY: Springer New York, 2015. p.187-214. ISBN 978-1-4939-2578-0.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (Mauritia flexuosa L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, v. 177, p. 313-319, 6/15/2015.

CANTU-JUNGLES, T. M. et al. Arabinan-rich pectic polysaccharides from buriti (Mauritia flexuosa): An Amazonian edible palm fruit. **Carbohydrate Polymers,** v. 122, p. 276-281, 5/20/ 2015.

CHISTÉ, R. C. et al. Hygroscopic behaviour of cassava flour from dry and water groups. **Ciência Rural,** v. 45, p. 1515-1521, 2015.

FASINA, O. O. Thermodynamic properties of sweetpotato. J. Food Eng., v. 75, n. 2, p. 149-155, 7// 2006.

HASSINI, L. et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products,** v. 67, p. 457-465, 5// 2015.

HERCIGONJA, R.; RAKIC, V. Enthalpy-entropy Compensation for n-hexane Adsorption on Y Zeolite Containing Transition Metal Cations. **Science of Sintering**, v. 47, n. 1, p. 83, 2015.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Local isotherm concept and modes of moisture binding in food products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 24, n. 1, p. 77-79, 1976/01/01 1976.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Graphical representation of experimental data of water sorption in foods. In: (Ed.). Handbook of Food Isotherms: Water Sorption Parameters for Food and Food Components: Academic Press, 1982. p.8-261. ISBN 978-0-12-370380-4.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976/10/01 1976.

LABUZA, T. P.; CASSIL, S.; SINSKEY, A. J. Stability of intermediate moisture foods.2. Microbiology. Journal of Food Science, v. 37, n. 1, p. 160-162, 1972.

MALEKI MAJD, K. et al. Thermodynamic of Water Sorption of Grape Seed: Temperature Effect of Sorption Isotherms and Thermodynamic Characteristics. **Food Biophysics,** v. 8, n. 1, p. 1-11, 2013.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Water Sorption Properties of Yellow Globe Onion (Allium cepa L.). Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, v. 11, n. 4, p. 189-193, 10// 1978.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. Journal of Food Engineering, v. 60, n. 2, p. 157-165, 11// 2003.

MELO, W. S.; PENA, R. S.; RODRIGUES, A. M.C.; SILVA, L. H. M. Hygroscopic behavior of buriti (*Mauritia flexuosa*) fruit. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 31, p. 935-940, 2011.

MISHRA, V. K.; OORAIUL, B.; TEMELLI, F. PHYSICAL CHARACTERIZATION AND WATER SORPTION OF FREEZE DRIED DULSE PALMARIA PALMATA POWDER. Journal of Food Processing and Preservation, v. 20, n. 1, p. 25-39, 1996.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; PIETRO, D. M.; TORRES, M. D.; Water Adsorption Isotherms of Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds. **Food and Bioprocess Technology,** v. 5, n. 3, p. 1077-1082, 2012.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 4, p. 514-521, 10// 2008.

MOUSA, W.; GHAZALI, F. M.; JINAP, S.; GHAZALI, H. M.; RADU, S. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of Malaysian paddy. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 10, p. 2656-2663, 2014.

NUSSINOVITCH, A. Plant gum exudates of the world : sources, distribution, properties, and applications. Boca Raton, FL [etc.]: CRC, 2010. ISBN 9781420052237.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. Journal of Food Engineering, v. 18, n. 1, p. 63-76, 1993/01/01 1993.

PARASKEVOPOULOU, A.; BOSKOU, D.; KIOSSEOGLOU, V. Stabilization of olive oil – lemon juice emulsion with polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 627-634, 5// 2005.

PAVAN, M. A.; SCHMIDT, S. J.; FENG, H. Water sorption behavior and thermal analysis of freeze-dried, Refractance Window-dried and hot-air dried açaí (*Euterpe oleracea* Martius) juice. **LWT - Food Science and Technology,** v. 48, n. 1, p. 75-81, 9// 2012.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. Journal of Food Engineering, v. 80, n. 2, p. 562-567, 5// 2007.

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; VERNON-CARTER, E. J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 12// 2006. PORTO, B. C.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. A comparative study between technological properties of cashew tree gum and arabic gum. **Journal of Polymers and the Environment,** v. 23, n. 3, p. 392-399, 2015.

PORTO, B. C.; CRISTIANINI, M. Evaluation of cashew tree gum (Anacardium occidentale L.) emulsifying properties. **LWT - Food Science and Technology,** v. 59, n. 2, Part 2, p. 1325-1331, 12// 2014.

RIZVI, S. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. In: (Ed.). EngineeringProperties of Foods, Third Edition: CRC Press, 2005. (Food Science and Technology).ISBN 978-0-8247-5328-3.

SASHIDHAR, R. B.; RAJU, D.; KARUNA, R. Tree Gum: Gum Kondagogu. In: RAMAWAT, K. G. e MÉRILLON, J.-M. (Ed.). **Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology**. Cham: Springer International Publishing, 2014. p.1-28. ISBN 978-3-319-03751-6.

SHIVHARE, U. S.; ARORA, S.; AHMED, J.; RAGHAVAN, G. S. V. Moisture adsorption isotherms for mushroom. **LWT - Food Science and Technology,** v. 37, n. 1, p. 133-137, 2// 2004.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Thermodynamic study of water sorption and water barrier properties of nanocomposite films based on brea gum. **Applied Clay** Science, v. 108, p. 144-148, 5// 2015.

SMITH, N. *Mauritia flexuosa*. In: (Ed.). **Palms and People in the Amazon**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p.341-381. ISBN 978-3-319-05509-1.

TORRES, M. D.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; VÁZQUEZ, M. J. Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 592-598, 6/20/ 2012.

TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 4, p. 327-335, 1991/01/01 1991.

VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ, S. K.; FIGUEIRA, A. C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; ROMÁN-GUERRERO, A.; CARRILLO-NAVAS, H. PÉREZ-ALONSO, C. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Carbohydrate Polymers,** v. 121, p. 411-419, 5/5/ 2015.

VISHWAKARMA, R. K.; SHIVHARE, U. S.; NANDA, S. K. Moisture adsorption isotherms of guar (Cyamposis tetragonoloba) grain and guar gum splits. **LWT - Food** Science and Technology, v. 44, n. 4, p. 969-975, 5// 2011.

XIAO, Q.; TONG, Q. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan– sodium alginate based edible films. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1605-1612, 12// 2013.

YANNIOTIS, S.; BLAHOVEC, J. Model analysis of sorption isotherms. **LWT - Food** Science and Technology, v. 42, n. 10, p. 1688-1695, 12// 2009.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

De acordo com a pesquisa é possível separar a goma constituinte do exsudato do tronco do buritizeiro, por precipitação com etanol-água (3:1), o qual, após secagem, é um pó com alta afinidade pela água, cuja solução pode alcançar bons níveis de viscosidade.

A goma obtida é constituída majoritariamente por carboidrato (96,2%), o qual apresenta arabinose, xilose e galactose como constituintes, evidenciando ser uma arabinogalactoxilana, que apresenta também ácido galacturônico e grupos acetil.

A goma de buritizeiro pode ser submetida a processos térmicos de até 200°C, sem sofrer degradação, por apresentar uma temperatura máxima de degradação de 291,97°C, com eventos endotérmicos entre 250,5 e 305,87°C, envolvendo entalpias da ordem de 17,74 a 22,19 kJ/kg.

A dispersão aquosa da goma de buritizeiro se comportou como um fluido newtoniano em concentrações de 5% m/v e como um fluido pseudoplástico a partir de 8% m/v. A dispersão aquosa da goma apresentou distribuição polidispersa e mostrou uma tendência de maior estabilidade coloidal em pH superior a 4; comportamento semelhante ao observado para algumas variedades de goma arábica.

As isotermas de sorção de umidade da goma de buritizeiro foram classificadas como tipo II, na faixa de temperatura de 25 a 55°C e foi observada a formação de histerese entre

as isotermas de adsorção e dessorção do produto, a qual foi significativa a 25 °C e praticamente suprimida a 55°C. O modelo de Halsey modificado descreveu satisfatoriamente as isotermas de sorção de umidade da goma.

Foi observada uma correlação linear entre a entalpia e a entropia dos processos de adsorção e dessorção de umidade da goma, para a qual os calores isostéricos de sorção de umidade diminuíram com o aumento da umidade, e atingiram valores da ordem de grandeza do calor latente de vaporização da água pura, para umidades superiores a 30 g/100 g bs. Ocorreu um aumento exponencial nos calores de sorção da goma para valores de umidade inferiores a 20 g/100 g bs e, consequentemente, um aumento da tensão superficial nos sítios de sorção, devido às moléculas de água adsorvidas.

Por fim, pode-se considerar que a goma de buritizeiro tem um potencial interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que apresenta características similares a outras gomas, já utilizadas, para diversos fins, pela indústria. Assim sendo, este estudo pode ser utilizado como um prospecto para pesquisas futuras sobre a goma de buritizeiro.