

GOMA DO Anacardium occidentale L. : ISOLAMENTO,
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO REOLÓGICO

REGINA CÉLIA MONTEIRO DE PAULA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - CEARÁ

1990

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Regina Célia Monteiro de Paula

Dissertação aprovada em 05.09.90

Profa.Dra. Judith Feitosa Rodrigues
Orientadora - UFC

Profa.Dra. Cristina Tristão de Andrade
Universidade do Rio de Janeiro

Prof.Dr.Francisco de Assis Pereira Matos
Universidade Federal do Ceará

O presente trabalho foi realizado sob a orientação da Profa. JUDITH FEITOSA RODRIGUES, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

A Haroldo e Vanessa com muito
amor

A minha mãe, pelo esforço e
valor atribuído a educação.

Meu agradecimento especial a
Profa. Judith Feitosa Rodrigues,
pela compreensão, dedicação e
seriedade na orientação deste
trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará (EPACE), pelo fornecimento das amostras de goma do cajueiro do Nordeste.

Ao Prof. Delby Fernandes, do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da UFPb, pelas amostras de goma isolada.

Ao Dr. Joaquim de Castro Feitosa, pela literatura histórica sobre o caju.

A coordenação do Curso de Pós-Graduação, pelo apoio.

Aos Professores do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, pela cooperação direta ou indireta entre 1986 - 1990.

A Profa. Marguerite Rinaudo, do Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Nilo Zanatta, da UFSM, pela obtenção do espectro de RMN ^{13}C .

Ao Prof. Edilberto Rocha Silveira, pela ajuda na discussão dos espectros de RMN ^{13}C .

A Profa. Telma Leda Gomes de Matos pela solicitude constante.

Ao Prof. José Everardo Xavier de Matos, pela cooperação constante.

Ao Prof. Lutz Krauss, professor visitante no Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pela ajuda nas medidas de fotometria de chama.

Ao Prof. Harbans Lal Arora por seu incentivo e amizade.

A Reinhold Flucht, técnico visitante no Departamento de Biologia, pelas medidas de espectroscopia de absorção atômica.

Ao Dérico, pela dedicação em digitar esta dissertação.

Ao Orlando, pela confecção dos desenhos.

As amigas Fátima, Francly, Ivanda, Mozarina e Nágila, pelos anos de convívio e apoio.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica pela acolhida amiga e, em particular, ao Paulo pela obtenção das curvas termogravimétricas.

Aos funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica que contribuíram para execução deste trabalho.

Ao CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

	Página
<u>RESUMO</u>	xvi
<u>ABSTRACT</u>	xviii
1 - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2 - <u>POLISSACARÍDEOS</u>	8
2.1 <u>Propriedades Gerais</u>	8
2.2 <u>Os monossacarídeos</u>	9
2.3 <u>Estrutura dos Polissacarídeos</u>	14
2.3.1 <u>Características Estruturais</u>	14
2.3.2 <u>Estrutura Tridimensional</u>	17
2.4 <u>Isolamentos e Purificação</u>	21
2.5 <u>Métodos de Caracterização</u>	23
2.6 <u>Complexo Metal - Polissacarídeo</u>	26
3 - <u>GOMAS</u>	36
3.1 <u>Características Gerais</u>	36
3.1.1 <u>Gomas Extraídas de Algas</u>	42
3.1.1.a <u>Agar</u>	43
3.1.1.b <u>Alginato</u>	44
3.1.1.c <u>Carragenana</u>	45
3.1.2 <u>Gomas Microbiológicas</u>	46
3.1.2.a <u>Xantana</u>	46
3.1.2.b <u>Dextrana</u>	47
3.1.3 <u>Gomas Extraídas de Sementes</u>	48

3.1.3.a	Guar.....	49
3.1.4	Gomas Exsudadas de Plantas.....	49
3.1.4.a	Goma arábica.....	50
4 -	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	53
4.1	<u>Materiais</u>	53
4.1.1	Goma do cajueiro.....	53
4.1.1.a	Origem.....	53
4.1.1.b	Isolamento.....	53
4.1.2	Reagentes.....	55
4.1.2.a	Solvente.....	55
4.1.2.b	Outros Reagentes.....	55
4.2.	<u>Métodos</u>	56
4.2.1	Dados Analíticos.....	56
4.2.1.a	Umidade.....	56
4.2.1.b	Cinzas.....	56
4.2.1.c	% Proteína.....	56
4.2.1.d	Rotação ótica.....	56
4.2.1.e	Teor de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+}	57
4.2.1.f	Teor de Na^+ e K^+	57
4.2.2	Titulação Condutométrica.....	57
4.2.3	Análise Cromatográfica.....	58
4.2.4	Análise Termogravimétrica.....	59
4.2.5	Medidas de pH.....	59
4.2.6	Absorção no Infravermelho.....	59
4.2.7	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono - ^{13}C	60
4.2.8	Estudo Reológico.....	60

5 -	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	63
5.1	<u>Tentativas de Isolamento e Purificação da Goma do Cajueiro do Nordeste</u>	63
5.2	<u>Comparação entre os Métodos de Isolamento</u>	70
5.2.1	Aspectos Gerais.....	70
5.2.2	Umidade.....	71
5.2.3	Teor de Nitrogênio e Proteína.....	73
5.2.4	Rotação Ótica.....	76
5.2.5	Análise Termogravimétrica.....	76
5.2.6	Cinzas.....	77
5.2.7	Teor de Ácidos Urônicos.....	79
5.2.8	Análise Cromatográfica.....	86
5.2.9	Teor de Cátions.....	88
5.2.10	Viscosidade Intrínseca.....	90
5.2.11	Comparação Final.....	93
5.3	<u>Caracterização Estrutural da Goma Isolada pelo Método I</u>	96
5.3.1	Absorção na Região do Infravermelho.....	98
5.3.2	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono - 13.....	106
5.4	<u>Estudo Reológico</u>	110
5.4.1	Conceitos Gerais.....	110
5.4.2	Efeito de Concentração.....	114
5.4.3	Efeito de Temperatura.....	116
5.4.4	Efeito do pH.....	120
5.4.5	Efeito de Sais.....	123
6 -	<u>CONCLUSÕES</u>	127
7 -	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	129

ÍNDICE DE TABELAS

<u>TABELA</u>	Página
1.1 - Produtividade (Kg de caju/ha) dos Cajuais por Estado do Nordeste.....	3
2.1 - Classificação dos Polissacarídeos de acordo com a Estrutura.....	22
2.2 - Exemplos de sistemas metal - polissacarídeo aniônico.....	29
2.3 - Ordem de afinidade de metais por polissacarídeos aniônicos.....	32
2.4 - Ordem de afinidade de íons metálicos por substâncias contendo grupamento carboxilato..	34
3.1 - Classificação das gomas industriais quanto à sua natureza.....	37
3.2 - Estudo comparativo de gomas de mesma espécie de regiões geográficas diferentes.....	39
3.3 - Estimativa da produção mundial e preços das gomas utilizadas comercialmente.....	41
5.1 - Tentativas de isolamento da goma do cajueiro pelo método I.....	64
5.2 - Tentativas de purificação da goma isolada pelo método I.....	68
5.3 - Teor de umidade das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos.....	72

5.4	- Teores de nitrogênio e proteína nas gomas do cajueiro obtidas por vários métodos.....	73
5.5	- Teor de cinzas das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos.....	79
5.6	- Percentual de grupamentos carboxílicos das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos	83
5.7	- Principais constituintes da goma do cajueiro.	87
5.8	- Teor de cátions presentes na goma do cajueiro isolada por vários métodos.....	88
5.9	- Relação entre o total de moles de cátions e o total de moles de grupamentos ácidos.....	90
5.10	- Comparação entre as propriedades da goma do cajueiro do Nordeste isoladas por vários métodos e as das gomas indiana e papuana.....	94
5.11	- Vantagens e desvantagens dos métodos de isolamento.....	96
5.12	- Absorção no infravermelho dos grupamentos carboxílicos de polissacarídeos.....	101
5.13	- Atribuição das principais bandas no espectro de infravermelho da goma do cajueiro.....	103
5.14	- Efeito da interação metal - carboxilato sobre as frequências de estiramento do COO ⁻	104
5.15	- Atribuições dos dados de RMN - ¹³ C da goma do cajueiro.....	109
5.16	- Relação entre a viscosidade absoluta e o tempo de escoamento de soluções.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>	<u>Página</u>
2.1 - Principais monossacarídeos encontrados nos polissacarídeos.....	10
2.2 - Representação da configuração D e L da glicose e da frutose.....	11
2.3 - Estrutura cíclica da glicose e frutose.....	12
2.4 - Formas anoméricas da D-glicopirranose.....	12
2.5 - Conformação dos anéis piranosídicos.....	13
2.6 - Diferentes tipos de arranjo dos resíduos nos polissacarídeos.....	15
2.7 - Rotação de carboidratos residuais sobre a ligação glicosídica.....	18
2.8 - Estrutura terciária encontrada em homopolissacarídeos.....	20
3.1 - Possível estrutura da goma <u>Acacia senegal</u>	52
5.1 - Curvas termogravimétricas das gomas isoladas por vários métodos em ar.....	78
5.2 - Curvas de titulações condutométricas de amostras de goma do <u>Anacardium occidentale L.</u> com NaOH.....	81
5.3 - Curvas condutométricas de amostras da goma do <u>Anacardium occidentale L.</u> com HCl.....	82
5.4 - Curvas condutométricas de soluções de goma passadas na resina trocadora de cátions com NaOH.....	84

5.5 - Relação entre o percentual de grupamentos ácidos e o teor de cinzas.....	86
5.6 - Curvas de viscosidade reduzida versus concentração de soluções de goma de cajueiro em presença de NaCl 1M.....	91
5.7 - Uma possível estrutura da goma do <u>Anacardium occidentale</u> L.....	97
5.8 - Espectro no I.V da goma do <u>Anacardium occidentale</u> L. do Ceará em pastilha de KBr....	102
5.9 - Espectro de RMN - ^{13}C da goma <u>Anacardium occidentale</u> L. em D_2O	107
5.10- Representação esquemática do cisalhamento de um líquido entre placas paralelas.....	109
5.11- Viscosímetro capilar do tipo de Ostwald.....	112
5.12- Efeito da concentração sobre a viscosidade absoluta de gomas de exsudados.....	114
5.13- Efeito da temperatura sobre a viscosidade absoluta da goma do <u>Anacardium occidentale</u> L..	117
5.14- Efeito do pH sobre a viscosidade específica da goma do <u>Anacardium occidentale</u> L.....	121
5.15- Representação esquemática do efeito do pH sobre as cadeias da goma do <u>Anacardium occidentale</u> L.....	122
5.16- Efeito dos sais de Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+ sobre a viscosidade da goma do <u>Anacardium occidentale</u> .	124

5.17- Representação esquemática do efeito dos sais
sobre as cadeias da goma do Anacardium
occidentale L..... 126

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da goma do Anacardium occidentale L. do Nordeste do Brasil. Um método de isolamento foi estabelecido (I) e comparado aos desenvolvidos por ANDERSON (II)^(1,2) e pelo Laboratório de Tecnologia Farmacêutica - Paraíba (III)⁽³⁾. Com o material isolado foram realizados estudos de caracterização estrutural e reológico e de sua interação com íons. Observou-se que algumas características da goma (teor de umidade, teor de cátions, percentual de ácidos urônicos ionizados, viscosidade intrínseca e solubilidade em água) dependem do método de isolamento. Outras, tais como: teores de cinzas, nitrogênio, proteína, ácidos urônicos totais e valores de rotação ótica, além da estabilidade térmica não sofreram alteração. O método de isolamento estabelecido (I), baseado em dissolução, ajuste de pH e precipitação, foi considerado o mais adequado ao estudo acadêmico, pois fornece uma goma mais pura, mais solúvel em água e quimicamente mais homogênea, além de apresentar um maior rendimento.

A caracterização estrutural foi efetuada através de cromatografia em camada delgada, espectrometria de absorção na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de carbono - 13. Por meio destes métodos detectou-se a presença de galactose, arabinose, glicose, ramnose e ácidos glicurônicos. Os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de traços de Fe^{3+} e Mn^{2+} , também foram detectados.

Comparando as amostras de gomas do cajueiro isoladas pelo mesmo método, verificou-se que algumas de suas características como: teor de umidade, cinzas, nitrogênio, proteína e a viscosidade intrínseca dependem da localização geográfica da planta. Por outro lado, a rotação ótica e o teor de ácidos urônicos não sofreram variação.

Através do estudo reológico de soluções aquosas, constatou-se que a temperatura apresenta um efeito maior do que o esperado sobre a viscosidade e que o pH só a afeta quando é $> 7,0$ e $< 4,0$. Verificou-se, também, que os íons metálicos interagem com a goma na seguinte ordem: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$.

ABSTRACT

The objective of this work was to make a study of the Anacardium occidentale gum from Northeast of Brasil. An isolation method was established (I) and compared with those already developed by ANDERSON (II)⁽¹⁸⁾ and at the Laboratório de Tecnologia Farmacêutica - Paraíba (III)⁽⁹⁾. Studies were made with the isolated material for structural characterization, interaction with ions and rheology. It was observed that the characteristics of the gum (moisture contents, cations concentrations, percentage of ionized uronic acid, intrinsic viscosity and water solubility) depend on the isolation method. However, ash, nitrogen, proteins and total uronic acid concentration, optical rotation values and thermal stability were similar. The isolation method (I), based on solubilization, pH control and precipitation, appears to be the most adequate for academic purposes, since it provides better yields of more pure material, showing better water solubility and chemical homogeneity.

Structural characterization was accomplished by TLC, IR and ¹³C-NMR. Galactose, arabinose, glucose, rhamnose and glucuronic acids were detected as the major organic constituents. The presence of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ ions, as well as traces of the Fe³⁺ and Mn²⁺ bound to carboxylate groups of uronic acid was also observed.

Comparison of the isolated gums by the same methods showed that moisture, ash, nitrogen and protein contents and intrinsic viscosity were dependent on the plant geographic origin. On the other hand the optical rotation and uronic acids content were found to be independent .

Rheologic studies of aqueous solutions showed that:

- the temperature has strong influence on the viscosity;

- the pH changes were significant only when greater than 7,0 or less than 4,0;

- the metallic ion interactions have the following sequence: Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+ .

1 - INTRODUÇÃO

O cajueiro (Anacardium occidentale L.) é uma planta nativa do Nordeste do Brasil que foi transladada para Índia e países africanos por colonizadores portugueses. A origem brasileira do cajueiro é aceita por quase todos os autores modernos que se dedicam ao seu estudo.

A cultura do caju é de grande importância sócio-econômica para o Nordeste do Brasil. No início o caju era importante como componente da cultura e dos hábitos alimentares dos índios. Somente na época da segunda guerra mundial é que o Brasil começou a explorar o potencial econômico do cajueiro através da utilização do LCC (líquido da castanha do caju), e da exportação da ACC (amêndoa da castanha do caju). A importância da cajucultura é ainda reforçada pela geração de empregos no campo, sobretudo porque a colheita é feita na entressafra das culturas tradicionais. Isto reduz a sazonalidade da mão-de-obra rural, evitando o êxodo para os centros urbanos.⁽¹⁾

O cajueiro é encontrado na maioria dos estados do Brasil, tendo sido a região Nordeste responsável por 99,7% da produção nacional em 1984, com uma área colhida de cajuais de 318.563 hectares⁽¹⁾. Destacam-se nesta região os estados do Ceará, com 77,04% da produção, do Piauí, com 8,78% e do Rio Grande do Norte, com 7,38%. Dados mais recentes fornecidos pelo EPACE (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará),

mostram que a área plantada de cajuais no Nordeste em 1988 foi de 471.468 ha, sendo que 55% desta área está localizada no Ceará.

A produtividade dos cajueiros é função das condições edafoclimáticas (relativo a solo e clima), e da ocorrência ou não de pragas e doenças e das características genéticas da planta. O Nordeste, apesar de ser o maior produtor apresenta baixa produtividade (Tab. 1.1), que pode ser consequência do adensamento dos plantios racionais - o que contribui para a proliferação de pragas⁽¹⁾ - assim como da oferta reduzida de material genético de boa qualidade.

Devido à diminuição da produtividade por hectare no Nordeste, constatada ao longo do tempo (tabela 1.1), existe um maior interesse no estudo das potencialidades ainda não exploradas do cajueiro, como é o caso da sua goma.

A goma é exsudada dos troncos das árvores, naturalmente ou por incisão. Ela era usada artesanalmente pelos índios nativos do Brasil e pelos colonizadores, como substituto da goma arábica, como alimento e como medicamento natural por sua ação cicatrizante, anti-hemorragica, antitussígena, expectorante e depurativa; era ainda aplicada como verniz em revestimento contra o ataque de insetos e em curtimenta.^(2. 5-7)

As primeiras referências sobre a goma do cajueiro e sua utilização datam da época do descobrimento do Brasil. Em 1591, o padre SOARES em "Coisas Notáveis do Brasil" escreveu sobre o cajueiro: "He aruore grande a modo de

(1)

TABELA 1.1 - Produtividade (Kg de caju/ha) dos Cajuais por Estado do Nordeste
1975-84

Estado	ANO									
	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Maranhão	2.512	4.249	4.285	4.520	4.653	4.605	8.094	7.825	6.570	6.723
Piauí	1.950	1.439	3.116	3.307	3.269	3.174	3.036	2.945	937	2.489
Ceará	3.499	4.968	4.673	6.185	3.320	2.975	3.432	4.022	1.279	3.184
R.G. do Norte	2.862	1.814	2.507	2.700	1.023	2.074	1.081	1.112	502	1.218
Paraíba	4.899	4.832	4.635	5.533	5.531	5.686	6.265	6.039	6.681	6.424
Pernambuco	4.581	4.685	4.263	3.548	4.914	4.268	3.825	3.336	2.691	3.148
Alagoas	3.166	2.991	3.090	3.085	3.222	2.847	2.518	2.507	2.288	2.258
Sergipe	3.840	3.983	4.114	7.944	-	-	3.167	2.435	2.435	3.955
Bahia	3.441	3.486	3.565	3.801	3.782	3.794	3.731	3.296	3.186	3.255
Nordeste	3.404	4.066	3.983	4.780	2.778	2.867	2.902	3.245	1.214	2.829

nuqueira te muita goma p^a tita e pitar tẽ huã fruita como huã macã e huã castanha no peê q' serue em lugar damẽdoas p^a doce do sumo desta fruita faze os naturais v^o cõ outra erua serue p^a feridas e sãque de molheres o sũmo da fruita põe nodoa em pano brãco he boa fruita pera a calma principalment^e q' refresca m^{to} <2>." O autor refere-se à goma, ao caju e à castanha e suas utilizações pelos nativos.

As propriedades semelhantes às da goma arábica foram registradas em 1618 no "Diálogos das Grandezas do Brasil", onde é dito: "Da mesma maneira abundam os campos de grande quantidade de gomas de árvores maravilhosas, como é a finíssima almêcega e outra de cajueiro, excelente para grudar papéis..." <3>.

O padre DANIEL em "Tesouro Descoberto no Rio Amazonas" (1757) relata sobre a goma do cajueiro: "..... a resina de caju, de que afirmam muitos ser espécie da goma arábica, porque tem os mesmos préstimos e efeitos; e delas usam os naturaes para encardenação dos livros, e em muitos outros usos com melhor efeito, do que as massas de farinha, por serem mui sojeitas aos bichos, que por causa delas destroem os livros com muita brevidade". <4>

Atualmente ela tem sido utilizada no processo artesanal de fabricação da cajuína para destanificação do suco de caju e o Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (LTF) da UFPb tem desenvolvido estudos para a utilização da goma também, na indústria farmacêutica <5>. Pode ser potencialmente utilizada como inseticida ou fungicida natural <11>.

Devido a essas citações e ao grande potencial industrial, a goma do cajueiro poderá ser uma alternativa para a substituição da goma arábica⁽⁹⁻¹⁰⁾ (produto importado para nosso País), ou mesmo de outras gomas com outras aplicações, dependendo de suas características.

Visando o uso desta goma como emulsificante, PONTES⁽¹²⁾ determinou o seu valor do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (HLB). O valor do HLB foi de 11,7, que está dentro da faixa estabelecida por GRIFFIN⁽¹³⁾, onde os emulsificantes O/A têm seus valores de HLB situados entre 8 e 16.

A primeira tentativa para caracterizar a goma do Nordeste do Brasil, foi realizada por TIOMNO⁽¹⁴⁾, em 1946. A autora fez um estudo comparativo entre esta goma e as gomas do anjico e arábica, através de reações químicas e determinou que as soluções da goma do cajueiro têm uma rotação ótica positiva. Em 1955, ROSENTHAL⁽⁸⁾ detectou a presença de arabinose, galactose e ramnose, através de análise cromatográfica. MACHADO & LEITE⁽¹⁰⁾ confirmaram a presença destes açúcares e identificaram a xilose.

MARQUÊS⁽¹⁵⁾ investigou o efeito da goma do cajueiro na inibição do crescimento de microorganismos fitopatogênicos e sua atuação sobre a ovoposição. Comparou o conteúdo protéico em amostras de diferentes localidades do Ceará, observando que o teor de proteína é bastante variável. Concluiu que a goma apresenta atividade inibitória contra quimiotripsina, tripsina, subtilisina e papaína, como também

inibe o crescimento de fungos, bactérias fitopatogênicos e a ovoposição de fêmeas de Callosobruchus maculatus.

BOSE & BISWAS^(16, 17) caracterizaram a goma do cajueiro da Índia. Entre outros estudos, os autores realizaram uma análise do espectro de I.V. do polissacarídeo, determinaram a sua rotação ótica (18,03°) e detectaram, após hidrólise total, a presença de D-galactose, L-arabinose, L-ramnose e ácido D-galacturônico.

ANDERSON et alii^(18, 19) analisaram mais profundamente a goma do Anacardium occidentale L - espécimes da Índia e da Papua. Através de estudos mais detalhados eles detectaram que o ácido urônico presente era o ácido glicurônico e não o galacturônico, como previsto por BOSE & BISWAS⁽¹⁷⁾. A goma indiana contém: galactose, arabinose, ramnose, glicose, ácido glicurônico, além de pequenas quantidades de manose, xilose e ácido metilglicurônico. A goma da Papua é formada pelos mesmos açúcares, embora em percentuais diferentes, com exceção da xilose, não identificada neste polissacarídeo.

O peso molecular médio desses polissacarídeos é da ordem de 10^5 e a estrutura da goma, segundo os autores⁽¹⁹⁾, consiste de ligações de cadeias de galactose, ramificadas, com ligações β (1--->3) e β (1--->6). Nos grupos terminais destas cadeias estão presentes: ramnose, glicose, ácidos urônicos, xilose e manose. A arabinose pode estar como grupo terminal ou em pequenas cadeias com, no máximo, 5 unidades e ligação (1--->2).

Estudos histoquímicos foram realizados por VENKAI AH⁽²⁰⁾ para localizar a amilase nos canais excretorios da goma do cajueiro. O autor sugere que a conversão do amido em outros polissacarídeos, que fazem parte dos componentes da goma, ocorre principalmente nas células epiteliais.

Diferentemente dos estudos realizados por ANDERSON⁽¹⁸⁾ e por BOSE & BISWAS^(16,17) este trabalho tem por objetivo a caracterização da goma do cajueiro do Nordeste do Brasil, além de enfocar aspectos não descritos por estes autores.

Estudos comparativos entre espécimes de gomas obtidas de diferentes regiões geográficas têm sido realizados. Os resultados indicam que existem variações significativas de propriedades associadas às condições edafoclimáticas, tais como: $[\eta]$ ^(18,22), M_w ^(18,22), curva $n_{\text{esp}} \times \text{pH}$ ⁽²¹⁾, rotação ótica⁽²³⁾ e composição^(18,22-23).

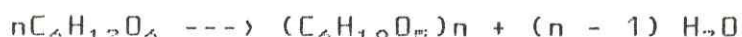
Um método de isolamento será estabelecido e comparado aos métodos desenvolvidos por ANDERSON⁽¹⁸⁾ e pelo LTF⁽⁸⁾. Com o material isolado serão realizados estudos de caracterização estrutural, de interação com íons e de reologia.

Este trabalho visa contribuir para o melhor aproveitamento do cajueiro e fornecer dados que possibilitem a substituição de matérias-primas importadas, por sucedâneos nacionais.

2 - POLISSACARÍDEOS <24-28>

2.1- Propriedades Gerais

Os polissacarídeos são polímeros de condensação nos quais os monossacarídeos ou seus derivados (ácidos urônicos, aminoaçúcares, etc) tenham sido ligados através de uma ligação glicosídica, com a eliminação de uma molécula de água, de acordo com a equação empírica:



Os carboidratos que contêm 10 ou mais monossacarídeos residuais já são considerados polissacarídeos, mas a maioria deles contém de 80 a 100 açúcares residuais. Alguns excedem este número, como por exemplo, a celulose, que possui em média 3000 unidades de D-glicopirranose. <27>

Eles desempenham funções importantes em plantas, animais e microorganismos. Dentre estas funções destacam-se a de reserva alimentar e a de elemento estrutural. Polissacarídeos especiais possuem outras funções como a de lubrificante nas articulações de animais e como selador, protegendo o tronco das árvores que tenham sido danificadas. <24>

A sua classificação pode ser feita baseada na estrutura e na composição. Polissacarídeos que, quando hidrolisados, apresentam apenas um tipo de monossacarídeo são

ditos homopolissacarídeos. Quando a hidrólise produz dois ou mais tipos de monossacarídeo, eles são denominados heteropolissacarídeos. Em ambas as classes eles podem ser lineares ou ramificados. A determinação da sua estrutura, se linear ou ramificada, pode ser feita rapidamente pelo teste de formação de filmes, onde os polissacarídeos lineares formam filmes fortes e os ramificados formam filmes quebradicos. (24)

2.2- Os Monossacarídeos.

Os monossacarídeos, unidades fundamentais dos polissacarídeos, são substâncias constituídas principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, de fórmula estrutural $(CHO)_n$. Eles são polihidroxiáldeídos, conhecidos como aldoses ou polihidroxicetonas, conhecidas como cetoses. Os monossacarídeos comumente encontrados em polissacarídeos são mostrados na figura 2.1.

A maioria dos monossacarídeos é formada de aldoses óticamente ativas, isto é, portadoras da capacidade de desviar a luz polarizada. Se o isômero desvia a luz polarizada para direita diz-se dextrorrotatório e representa-se pelo símbolo (+), se a luz polarizada é desviada para esquerda, o isômero é chamado levorotatório e simbolizado por (-).

Deve ser lembrado que os símbolos D e L não tem relação com o fato dos açúcares serem dextro ou levorotatório. Nos polissacarídeos os D-açúcares são encontrados mais frequentemente que os L-açúcares. Para açúcares que contêm 2 ou mais átomos de carbono assimétrico adotou-se a convenção de

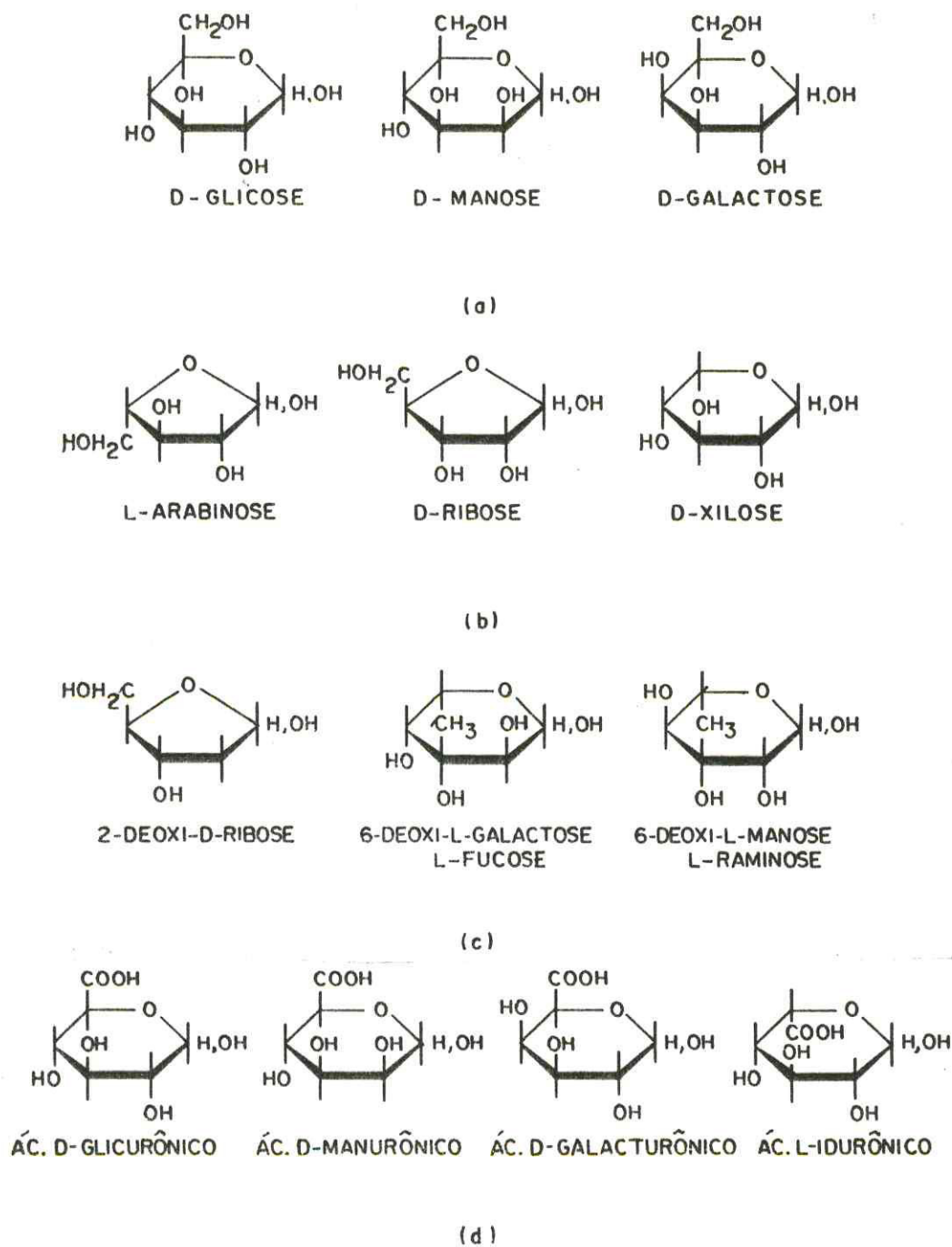


FIGURA 2.1 - Principais monossacarídeos encontrados nos polissacarídeos: (a) aldohexoses; (b) aldopentoses; (c) deoxiaçúcares; (d) ácidos urônicos. <27>

que os prefixos D e L referem-se a configuração do átomo de carbono assimétrico mais afastado do grupo funcional (CHO), como está exemplificado na figura 2.2.

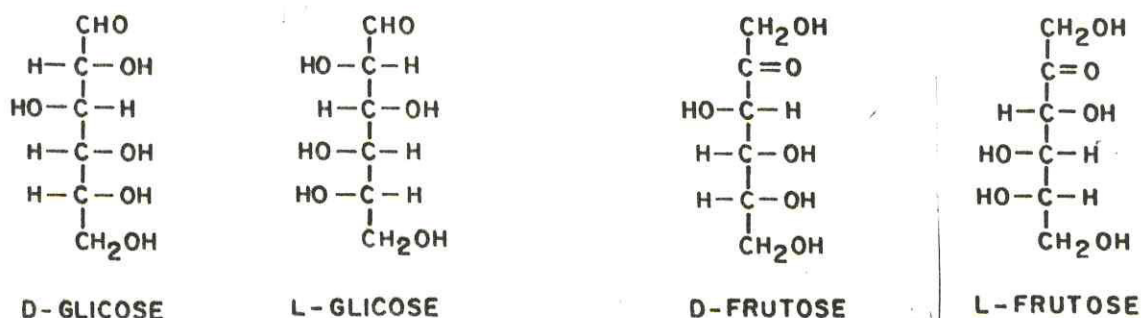
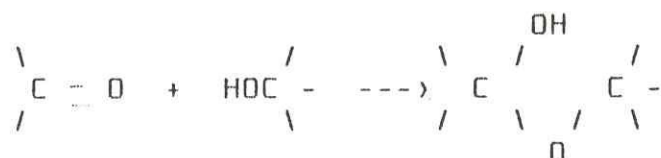


FIGURA 2.2 Representação da configuração D e L da glicose e da frutose.

Os monossacarídeos que contêm 5 átomos de carbono são conhecidos como pentoses e os de 6 átomos de carbono são chamados hexoses. Poucos deles existem em solução na forma estirada como mostrada na figura 2.2. Eles geralmente ocorrem na forma de anel, como é mostrado na figura 2.3. Estes anéis são formados pela reação dos grupos aldeídicos ou cetônicos dos monossacarídeos com um grupo hidroxila da mesma molécula, isto é, formando uma ligação hemiacetal <27>:



Os anéis podem ser de 5 ou 6 membros. A forma do de cinco membros é a furanosídica e a do de seis membros é a piranosídica.

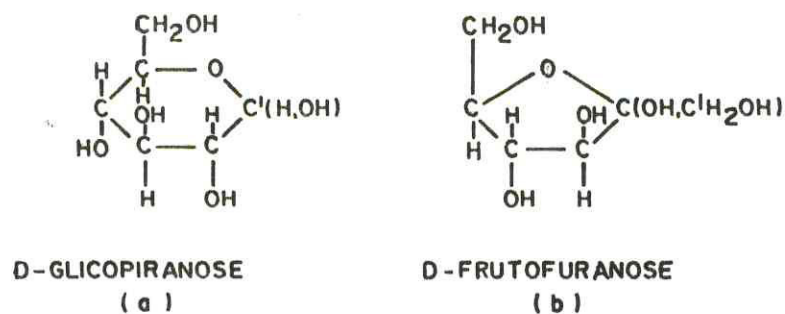


FIGURA 2.3 - Estrutura cíclica da glicose e frutose.
 (a) Forma piranosídica; (b) Forma furanosídica

A formação do anel produz um novo átomo de carbono assimétrico e mostra a existência dos dois isômeros, os quais são diferentes apenas na configuração do carbono C-1 nas aldose ou C-2 nas cetoses. Estes átomos de carbono são denominados anoméricos e os isômeros são distinguíveis pelos termos anômero α ou anômero β . Na forma alfa, o grupo hidroxílico ligado ao C - 1 está orientado axialmente em relação ao anel, enquanto que na forma beta, a hidroxila é equatorial. A figura 2.4 mostra as formas anoméricas da D-glicopiranoose.

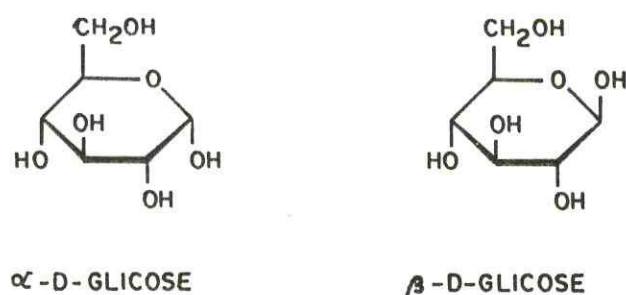


FIGURA 2.4 - Formas anoméricas da D-glicopiranoose

Os anéis dos monossacarídeos são representados geralmente pela projeção de Haworth, como temos exemplificado. Entretanto, os anéis de furanose e piranose não são planares. Os anéis de furanose são os que apresentam maior grau de planaridade, pois possuem 4 átomos de carbono coplanares e um fora do plano. Os anéis de piranose podem adotar a conformação denominada "barco" ou "cadeira" (Fig. 2.5). A forma em cadeira, que é relativamente rígida, é mais estável que a forma em barco e predomina nas soluções aquosas. <27>

Os grupos substituintes em um monossacarídeo na forma de cadeira não são geométricos e quimicamente equivalentes e dois tipos de substituintes podem ser distinguidos: o axial e o equatorial (Fig. 2.5). Os grupos hidroxílicos equatoriais das piranoses são mais prontamente esterificados que os grupos axiais.

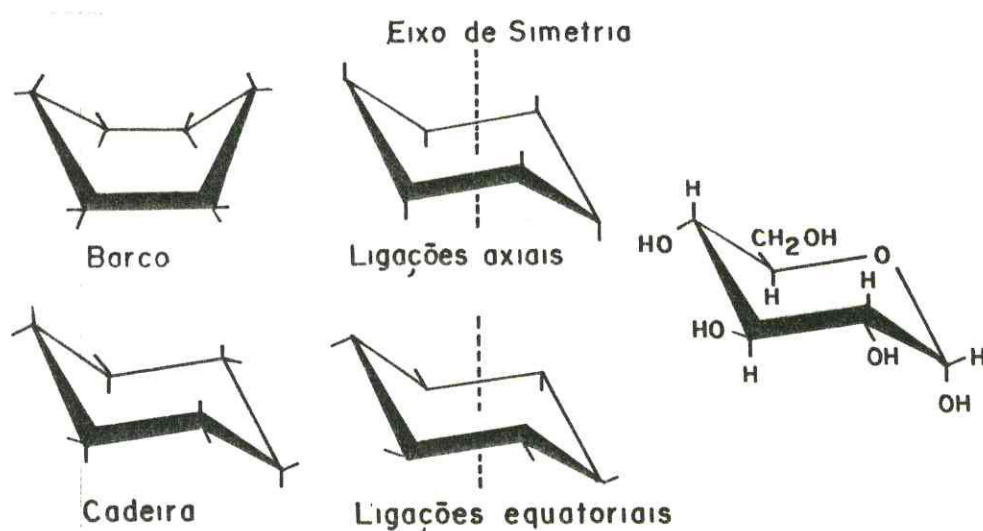


FIGURA 2.5 - Conformação dos anéis piranosídicos

2.3- Estrutura dos Polissacarídeos

2.3.1- Características Estruturais

Na condensação dos monossacarídeos o grupo hidroxila do carbono anomérico (C-1) sempre participa da reação, podendo condensar com qualquer hidroxila de um monossacarídeo vizinho. Frequentemente, um tipo particular de ligação é observado nas cadeias dos polissacarídeos, como, na amilose que apresenta ligações com ligação α -D-(1 \rightarrow 4) e na celulose com ligações β -D-(1 \rightarrow 4).^{<27>}

A diferença entre uma ligação α ou β é extremamente importante e exerce uma forte influência nas propriedades e na estrutura tridimensional do polissacarídeo.

Um polissacarídeo linear possui um grupo terminal não redutor por molécula, como em A da figura 2.6, enquanto que nos polissacarídeos ramificados existem vários. Quanto mais ramificada for a molécula, maior será o número de grupos terminais não redutores contidos nela. Esta ramificação poderá consistir de alguns monossacarídeos ligados a uma cadeia linear, como em B e C da figura 2.6 ou de uma estrutura ramificada desordenada, como mostrada em D da figura 2.6.^{<25>}

Comumente encontra-se o mesmo tipo de ligação em todos os pontos de ramificação nos homopolissacarídeos. Se mais de um tipo de monossacarídeo está presente, usualmente todos os resíduos do mesmo monossacarídeo serão ligados na cadeia pelo mesmo tipo de ligação glicosídica. Entretanto, é

possível encontrar-se mais de um tipo de ligação glicosídica em homopolissacarídeos lineares. <25>

Se dois tipos de monossacarídeos ocorrem em um polissacarídeo, geralmente eles estão com um arranjo ordenado, podendo ser linear - com os monossacarídeos arranjados de forma alternada e regular - ou ramificada, como ilustrado em C na figura 2.6. Quando mais de dois tipos de açúcar estão combinados, eles usualmente possuem uma estrutura ramificada desordenada, exemplificado por D na figura 2.6. Mesmo nesta

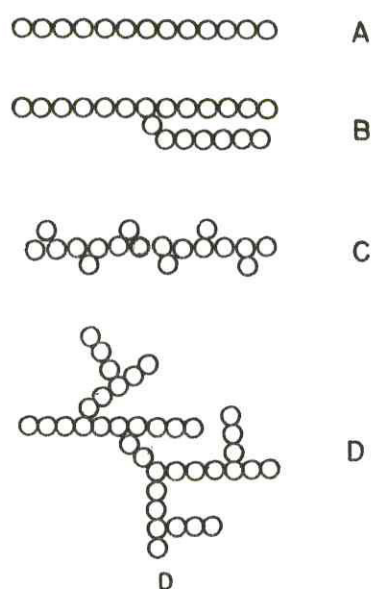


FIGURA 2.6 - Diferentes tipos de arranjo dos resíduos nos monossacarídeos. <25>

situação alguma semelhança com um ordenamento parece existir. Comumente encontra-se hexoses e ácidos urônicos na cadeia principal, enquanto que as pentoses, D-xilose e L-arabinose ocorrem com mais frequência nas ramificações laterais.

Os ácidos urônicos estão presentes em cerca da metade dos 250 polissacarídeos conhecidos. A proporção de ácidos urônicos em gomas e hemicelulose de plantas é pequena, mas eles podem ser encontrados como constituintes principais de ácidos pécticos e alginicos. O ácido D-glicurônico é o ácido urônico mais encontrado nos polissacarídeos naturais. O ácido D-galacturônico está presente em várias gomas de plantas e em polissacarídeos animais e constitui a unidade monomérica do ácido péctico. <25>

Os ácidos D-glicurônicos nos polissacarídeos normalmente não são esterificados e existem na forma de sal de cátions inorgânicos. Se os cátions forem multivalentes, suas interações com os grupos carboxílicos em meio aquoso podem ocasionar a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polissacarídeo. Como consequência, poderia surgir um gel, o material ser insolubilizado ou apenas apresentar dificuldade na dissolução. <25>

Os ácidos não esterificados são, em geral, ionizados e consequentemente altamente hidratados. Esta grande hidratação, juntamente com a carga formal negativa dos grupamentos carboxílicos ionizados, dão ao polissacarídeo boa solubilidade e estabilidade em uma ampla faixa de concentração de íons hidrogênio. Contudo, se o pH da solução for muito diminuído, a ionização dos grupamentos carboxílicos é reprimida, o que ocasionaria uma diminuição da hidratação e da repulsão coulombiana entre as moléculas. Com isto as moléculas

dissolvidas poderiam mais facilmente associar-se para formar um gel ou um precipitado. <25>

2.3.2- Estrutura Tridimensional

Todos os carboidratos macromoleculares têm uma estrutura tridimensional que pode ser: primária, secundária, terciária e quaternária. A definição de cada uma delas não está bem clara, por esta razão elas são comparadas às estruturas das proteínas. <26>

Para uma proteína, a estrutura primária é a sequência de resíduos de aminoácidos em uma cadeia linear. Para os polissacarídeos lineares a mesma definição é aplicada, mas o modo no qual os vários monossacarídeos estão ligados é muito mais complexo do que o da combinação dos aminoácidos nas proteínas. Isto é devido ao grande número de substituições possíveis em uma molécula de açúcar. Por esta razão, para definir a estrutura primária de um polissacarídeo é essencial identificar todos os monossacarídeos residuais, a sequência destes resíduos, a posição e a configuração anomérica deles, bem como, a posição de qualquer outro substituinte. Isto requer que a unidade de repetição seja bem definida. Ao contrário das proteínas, somente a estrutura primária é conhecida em muitos polissacarídeos. <27>

A estrutura secundária dos polissacarídeos pode ser definida pela determinação das distâncias interatômicas, ângulos de ligação e suas orientações. Embora a geometria dos anéis de açúcares individuais seja essencialmente rígida,

existe a rotação da ligação glicosídica entre os monossacarídeos residuais, o que determina a conformação total do polissacarídeo. <24>

Dois torções são requeridas para a definição da ligação glicosídica entre dois resíduos de monossacarídeos, A e B, com ligação (1 \rightarrow 4), mostradas por (a) e (b) na figura 2.7. Já para polissacarídeos ligados glicosidicamente por ligação (1 \rightarrow 6) três ângulos são requeridos (Figura 2.7c). O ângulo ϕ representa a rotação entre os átomos de carbono anomérico e o átomo de oxigênio que liga os dois resíduos, o ângulo ψ é entre a ligação do átomo de oxigênio do resíduo A e o átomo de carbono do resíduo B e o ângulo ω é em torno da ligação carbono-carbono. Toda estrutura secundária dos polissacarídeos é grandemente dependente da estrutura primária. <24>

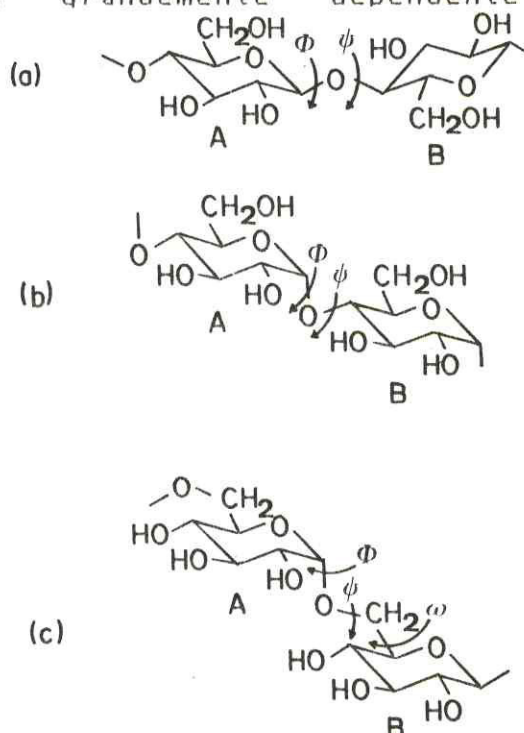


FIGURA 2.7 - Rotação de carboidratos residuais sobre a ligação glicosídica em: (a) celulose, (b) amilose e (c) dextrana. <24>

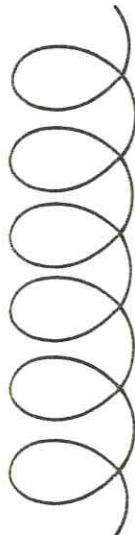
A estrutura terciária das proteínas é determinada por interações entre suas cadeias. Nos polissacarídeos esta estrutura é formada por interações não covalentes entre as cadeias de estrutura secundária regular e grupos hidroxila, amino, sulfato, fosfato, carboxílico, etc. <24>

Para descrever a conformação total das cadeias considera-se, geralmente, qualquer conformação como uma hélice (mesmo que ela não pareça ser uma hélice convencional) e, a partir daí, determina-se os parâmetros n e h , onde n é o número de monômeros por hélice e h é o comprimento de cada monômero no eixo da hélice. Estes parâmetros são calculados pelos valores de ϕ , ψ e ω <27>. Quatro tipos de conformação podem ser identificados nos homopolissacarídeos (Fig. 2.8). O tipo A é uma estrutura de fita estendida, com valores de $n = 2$ até $+4$ (os valores negativos indicam uma hélice invertida) e h , do tamanho aproximado do resíduo. Quando os valores de n cobrem uma grande faixa $n = 2$ até $+10$ e h aproxima-se de zero, temos a conformação de uma hélice normal (Tipo B). O tipo C possui uma conformação de fita dobrada e é caracterizado por muito agrupamento entre açúcares não adjacentes na estrutura primária. O quarto tipo (D) tem mais flexibilidade devido à ligação extra que separa os anéis dos polissacarídeos com ligação $(1 \rightarrow 6)$. <24>

A estrutura terciária pode variar em função da temperatura e da concentração de íons. Irregularidades nas



TIPO A



TIPO B



TIPO C



TIPO D

Ex: (1→3) -D-galactana
 (1→4) -D-galactana
 (1→3) -D-glicana
 (1→3) -D-manana
 (1→3) -D-xilana

Ex: (1→3) -D-galactana
 (1→4) -D-galactana
 (1→3) -D-glicana
 (1→3) -D-manana
 (1→3) -D-xilana

Ex: (1→2) -D-galactana
 (1→2) -D-galactana
 (1→2) -D-glicana
 (1→2) -D-xilana
 (1→2) -D-xilana

Ex: Todas as homogli-
 canas 1,6 substi-
 tuídas

(24)

FIGURA 2.8 - Estrutura Terciária encontrada em homopolissacarídeos.

estruturas primária e secundária ou presença de estruturas muito ramificadas podem inibir a sua formação.

A estrutura quaternária para proteínas e carboidratos envolvem agregações de várias cadeias por ligações não covalentes. A agregação das cadeias do polissacarídeo pode ser entre moléculas iguais, como as interações entre as cadeias de celulose, fornecendo as características estruturais das paredes celulares das plantas, ou entre moléculas diferentes, como as interações entre as hélices da xantana e a estrutura das galactomananas. <24>

A tabela 2.1 mostra a classificação de acordo com a estrutura dos principais polissacarídeos comerciais.

2.4- Isolamento e Purificação

Os polissacarídeos ocorrem na natureza como componentes dos tecidos de plantas e animais. Como consequência eles estão misturados ou ligados quimicamente com vários outros componentes dos tecidos. Tais componentes podem ser materiais de baixo peso molecular, como os sais inorgânicos, ou espécies macromoleculares indesejáveis, como as proteínas e ligninas. Para a caracterização do polissacarídeo torna-se necessária a separação destas substâncias. <24- 27>

A primeira etapa do processo de isolamento consiste na solubilização do material em água ou em outros solventes. Estes outros solventes podem ser etileno glicol ou

TABELA 2.1 - Classificação dos Polissacarídeos de acordo com a Estrutura

Classificação	Exemplos
Pela forma	
Linear	algim, amilose, carragenana pectina e derivados de celulose
Ramificados	
Ramificação regular	gomas guar, xantana e "Locust bean"
Ramificação desordenada	amilopectina, goma arábica
Pela unidade monomérica	
Homopolissacarídeos	dextrana, pectina, amilo- pectina
Heteropolissacarídeos	gomas guar, xantana, arábica e "Locust bean"
Pela carga	
Neutros	gomas guar, "Locust bean" e acetato de amido
Aniônicos	algim, pectina, xantana e goma arábica

dimetilsulfóxido, assim como sistemas de solventes orgânicos e sais de metais alcalinos, desde que estes não modifiquem ou degradem a estrutura da macromolécula. Deve-se evitar, portanto, o uso de ácidos, álcalis ou enzimas no processo de isolamento.

Para a remoção de impurezas de baixo peso molecular pode-se utilizar a diálise, a cromatografia de troca iônica ou gel filtração⁽²⁴⁾. A remoção do polissacarídeo da solução pode ser obtida por precipitação com solventes orgânicos (etanol ou acetona), por liofilização ou por complexação com íons metálicos. Polissacarídeos ácidos podem também formar complexos com sais de amônio quaternário ⁽²⁵⁾.

Os estágios da purificação devem ser efetuados até a obtenção de um material de composição constante. Métodos físico-químicos são empregados para a análise dos grupos funcionais, determinação da rotação específica e da composição do carboidrato após hidrólise. Mais recentemente, técnicas como ultracentrifugação, eletroforese e cromatografia têm sido utilizadas para a investigação da pureza do polissacarídeo.⁽²⁴⁾

2.5- Métodos de Caracterização dos Polissacarídeos

A primeira etapa na determinação da estrutura de um polissacarídeo purificado é a identificação e quantificação dos monossacarídeos presentes. Para isto deve-se

hidrolisar o polissacarídeo com ácido ou com enzimas e proceder à separação e identificação dos açúcares resultantes.

A mistura de monossacarídeos obtidos após hidrólise é geralmente separada por métodos cromatográficos e os seus componentes identificados pela sua mobilidade em papel cromatográfico e por eletroforese. Este procedimento não diferencia entre D e L-açúcares. Neste caso, os componentes hidrolisados devem ser convertidos em derivados, sendo a seguir identificados através de seus pontos de fusão e rotação ótica.

Os monossacarídeos presentes na macromolécula podem estar ligados por ligação (1--->3) ou (1--->4) ou outros tipos de ligação. A determinação do tipo de ligação presente torna-se mais complicada quando existem muitos tipos de ligações, quando a macromolécula é bastante ramificada e quando o polissacarídeo contém mais de um tipo de monossacarídeo. Os procedimentos geralmente empregados para a caracterização das ligações são: metilação, oxidação periodática e análise por fragmentação. <24, 27>

Se o polissacarídeo possuir mais de um tipo de monossacarídeo ou mais de um tipo de ligação, são realizados estudos para determinação da sequência das unidades específicas. Isto geralmente é feito pela hidrólise parcial do polissacarídeo e subsequente caracterização das unidades dos oligossacarídeos obtidos.

A determinação quantitativa dos ácidos urônicos pode ser feita através de titulações condutométrica <30, 31> e

potenciométrica⁽³²⁾, ou métodos espectrofotométricos como o do orcinol-ácido sulfúrico⁽³³⁾ ou do carbazol⁽³⁴⁾. Os métodos do orcinol-ácido sulfúrico e do carbazol são métodos destrutivos que consomem muito tempo e sofrem interferência dos açúcares neutros.⁽³³⁻³⁴⁾

Muitas propriedades físicas, químicas e fisiológicas dos polissacarídeos dependem do tamanho, da forma das moléculas individuais, bem como de suas interações. Métodos como RMN, eletroforese, espalhamento de luz, viscosidade, cromatografia e IV, entre outros, são utilizados no estudo destas propriedades.⁽²⁴⁾

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear nos dá informações sobre o tipo de ligação entre as unidades do polissacarídeo. Uma completa análise estrutural tem sido obtida pelo espectro de RMN-¹H dos monossacarídeos metilados e também de polissacarídeos simples não derivados, como as D-glicanas⁽³⁵⁾. A RMN de ¹³C foi recentemente introduzida para a determinação estrutural de carboidratos, através da identificação dos monossacarídeos presentes, bem como do tipo de ligação entre eles.⁽³⁵⁾

O uso de RMN de ¹⁹F e de ³¹P também tem sido observado na determinação das posições de substituição do monossacarídeo por outro, usando polissacarídeos derivados como trifluoroacetatos (¹⁹F) e fosfatos (³¹P), embora a RMN de ¹³C e de ¹H seja a técnica mais rápida para a determinação dos grupos substituintes⁽³⁶⁾.

A eletroforese é utilizada na separação e identificação de polissacarídeos com base no tamanho, carga e forma da molécula.

Os ensaios envolvendo as propriedades coligativas têm sido usados para determinação do peso molecular. Polissacarídeos com peso molecular abaixo de 20.000 podem ser caracterizados por osmometria de pressão de vapor ou por ebuliometria. Pesos moleculares acima de 20.000 somente podem ser medidos por osmometria. <24>

O espalhamento de luz por soluções de polissacarídeo mostra ser um método absoluto para determinação do peso molecular e da forma da macromolécula. Estudos da velocidade de sedimentação, viscosidade e cromatografia de permeação em gel, também contribuem para a obtenção de dados destas propriedades.

A absorção no infravermelho de polissacarídeos é utilizada para a determinação de grupamentos característicos e também como um teste rápido para determinar-se o fim de uma reação, por exemplo, de metilação ou de acetilação <37>.

2.6- Complexo metal-Polissacarídeo

Complexo é geralmente definido como uma substância formada pela associação de duas ou mais espécies simples, as quais têm capacidade de existir independentemente <38>. Estas associações podem ser entre polímeros, entre polímero e moléculas de baixo peso molecular

e entre moléculas de baixo peso molecular. Para os químicos inorgânicos complexo envolve um ligante e um cátion metálico.

Nesses complexos, quando os ligantes são neutros a atração é entre o cátion e o dipolo do grupo doador, podendo existir algum caráter covalente na ligação. Quando os ligantes possuem grupos com cargas elétricas (carboxilato e sulfato, por exemplo), a ligação tem caráter predominantemente eletrostática. A estabilidade do complexo é muito influenciada pela maneira com a qual o grupo doador é polarizado e pela habilidade do cátion em causar a polarização do grupo doador. Quanto maior a polarizabilidade do grupo doador e a capacidade do cátion em polarizá-lo, maior será sua estabilidade⁽³⁹⁾.

Vários estudos têm sido realizados sobre as interações metal-polissacarídeo. Para facilitar o estudo desses complexos, Rendleman⁽⁴⁰⁾ divide os ligantes em duas categorias : polissacarídeos aniônicos, como alginatos, pectatos, mucopolissacarídeos e carragenana e polissacarídeos neutros como celulose e amido.

Os polissacarídeos neutros em meio aquoso têm pouca afinidade por cátions de baixa acidez, (isto é, cátions com pouca habilidade de polarizar o átomo doador do ligante), como os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos. O isolamento desses complexos a partir da solução aquosa necessita da adição de etanol, o qual não somente insolubiliza o aduto, como também, estabiliza a ligação entre o cátion e o carboidrato.⁽⁴¹⁾

Ao contrário dos polissacarídeos neutros, os polissacarídeos aniônicos têm uma forte afinidade por contra íons, mesmo em baixa concentração. Os grupamentos frequentemente encontrados nestes polissacarídeos são: o carboxilato, o sulfato e o fosfato. A formação e estabilidade de seus complexos são dependentes dos seguintes fatores⁽⁴⁰⁾:

a- densidade de carga linear; da cadeia do poli-íon, geralmente quanto maior a densidade de carga maior será a estabilidade do complexo, embora em alguns casos a proximidade entre grupos carregados possa dar lugar a impedimento estérico;

b- carga nuclear efetiva do cátion metálico;

c- polarizabilidade e basicidade do grupo doador aniônico;

d- ligações intermoleculares de dois ou mais grupos aniônicos por um cátion, formando pontes entre cadeias separadas;

e- ligações intramoleculares, onde o cátion liga partes da mesma cadeia;

f- efeito estérico;

g- tipo de complexo, se de esfera interna (a ligação é entre o ligante e o cátion não hidratado) ou externa (a ligação é entre o ligante e o cátion hidratado).

Exemplos de sistemas metal-polissacarídeo aniônico, assim como a finalidade do estudo, são apresentados na tabela 2.2.

TABELA 2.2 - Exemplos de sistemas metal-polissacarídeo aniônico

Polissacarídeo	Grupamento presente	Íon Metálico	Finalidade do Estudo	Ref.
Poliguluronato	Carboxilato	Ca^{2+}	Estudar a atividade	Kohr, Larsen (41)
Poligalacturonato	Carboxilato		do Ca^{2+} como função	(1972)
Polimanuronato	Carboxilato		do grau de polimerização	
Poliguluronato	Carboxilato	Sr^{2+} , Ba^{2+}	Estudar a diferença	Hareg, Smidsrad (43)
Poligalacturonato	Carboxilato		da força de ligação	(1970)
Polimanuronato	Carboxilato		em cada complexo	
Carboximetilcelulose	Carboxilato			
Polimanuronato	Carboxilato	Li^+ , Na^+ , K^+	Determinar o número	Mackie (42)
			de unidades de uronato	(1971)
			por hélice	
Carboximetilcelulose	Carboxilato	Mg^{2+} , Ca^{2+} Sr^{2+} , Ba^{2+}	Determinar a natureza	Rinaudo, Milas (49)
			da ligação M-P	(1970)
Carboximetilcelulose	Carboxilato	Na^+ , Ca^{2+}	Determinar o coeficiente	Rinaudo, Milas (50)
			de atividade	(1976)
Carboximetilcelulose	Carboxilato	Li^+ , K^+	Estudar a seletividade em	Rinaudo, Milas (51)
			em função da densidade de carga	(1969)

continua

TABELA 2.2 - Continuação

Polissacarídeo	Grupamento presente	Íon Metálico	Finalidade do Estudo	Ref.
Ácido Algínico	Carboxilato	$\begin{matrix} + & + & + \\ K, Na, Li \\ 2+ & 2+ & 2+ \\ Sr, Ba, Ca, Mg \\ 2+ & & 2+ \\ Cd & e & Zn \end{matrix}$	Determinar a ordem de afinidade	Cozzi et alli (44) (1969)
Ácido Algínico	Carboxilato	Tb ³⁺	Estudar as propriedades luminescentes	Crescenzi et alli (48) (1985)
Carboximetilcelulose	Carboxilato			
Ácido poligalacturônico	Carboxilato			
Sulfato de Dextrana	Sulfato			
i-Carragenana	Sulfato			
Alginato	Carboxilato	Na ⁺	Determinar a contribuição das pontes de H na estabilidade da conformação	Yuryev et alli (45) (1981)
Pectina	Carboxilato			
x-carragenana	Sulfato			
x-carragenana	Sulfato	Na ⁺	Determinar a natureza da ligação	Yuryev et alli (42) (1983)
k-carragenana	Sulfato	$\begin{matrix} + & + & + \\ K, Cs, NH \\ 2+ & 2+ & 4 \\ Mg, Ca \end{matrix}$	Verificar a influência dos ions na formação dos geis	Towle ⁵⁵ (1973)

continua

TABELA 2.2 - Continuação

Polissacarídeo	Grupamento presente	Íon Metálico	Finalidade do Estudo	Ref.
k-carragenana	Sulfato	Na^+ , Li^+	Verificar a influência dos íons na formação de geis	Payens, Snoveren ⁵⁶ (1972)
Sulfato de Dextrana	Sulfato	Li^+ , Na^+ , Cs^+ , K^+	Determinar a ordem de afinidade	Satake et alli ⁵² (1972)
Heparina	Sulfato e Carboxilato	Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , TMA ⁺	Estudar a seletividade do cátion hidratado	Holme, Perlin ⁵⁴ (1988)
Heparina	Sulfato e Carboxilato	Li^+ , Na^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}	Determinar a ordem de afinidade	Jooyahdeh et alli ⁵³ (1974)
Sulfato de Chondroitina A Sulfato de Chondroitina B	Sulfato e Carboxilato	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Determinar a ordem de afinidade	Dustone ⁽⁵⁷⁾ (1973)
Fosfato de amido	Fosfato	Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	Determinar a ordem de afinidade	Wettstein et alli ⁽⁶³⁾ (1961)

O exame dessa tabela mostra que vários autores se detiveram no estudo da seletividade da interação metal-polissacarídeo aniônico, ou seja, na ordem de afinidade do cátion pelo polissacarídeo. A maioria destes trabalhos é de polissacarídeos contendo grupamentos carboxilato ou sulfato. Poucos estudos têm sido realizados sobre a afinidade dos metais com polissacarídeos contendo grupamento fosfato. Algumas ordens de afinidade citadas nestes trabalhos estão especificadas na tabela 2.3.

TABELA 2.3. Ordem de afinidade de metais por polissacarídeos aniônicos.

Polissacarídeo	Ordem de afinidade	Ref.
Ácido alquíico	Cs ⁺ > K ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺ Ba ²⁺ > Sr ²⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ Cd ²⁺ > Zn ²⁺	44
Heparina	Ba ²⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > NH ₄ ⁺ > Cs ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺	53
Sulfato de Dextrana	K ⁺ > Cs ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺	52
Sulfato de Chondroitina A	Ba ²⁺ > Sr ²⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺	57
Sulfato de Chondroitina B	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺	57

Em um polissacarídeo contendo grupamento sulfato a fixação do cátion ocorre pela formação de complexos de esfera externa, nos quais o cátion é separado dos grupos aniônicos através de moléculas do solvente⁽⁴⁰⁾. A ordem de afinidade por estes polissacarídeos aumenta com a diminuição do raio do cátion hidratado⁽³⁸⁾.

A afinidade de mucopolissacarídeos ácidos por um cátion aumenta com o aumento da densidade de carga linear⁽³⁹⁾ da cadeia polimérica. Sulfato de Chondroitina, o qual contém um grupamento sulfato e um grupamento carboxilato por unidade de repetição, tem uma menor capacidade de ligação do que a heparina que possui dois grupos sulfato e um carboxilato por unidade de repetição.

A ordem de afinidade de cátions por polissacarídeos contendo grupamento carboxilato foi estudada por COZZI et alli ⁽⁴⁴⁾ e HAUG & SMIDSROD ⁽⁴³⁾. A tendência é destes polissacarídeos ligarem-se preferencialmente a cátions de grande raio iônico. Esta tendência é contrária à observada para os íons acetato⁽³⁸⁾ e para polieletrólitos não carboidratados, nos quais a ordem de afinidade aumenta com a diminuição do raio iônico, como observado na tabela 2.4.

As variações nas ordens de afinidade apresentadas nessa tabela não são facilmente explicadas. Uma possível explicação para a inversão da ordem de afinidade dos polissacarídeos contendo grupamento carboxilato é proposta por RENDLEMAN⁽⁴⁰⁾, baseada na variação de basicidade do liqante. Um grupo doador aniônico fortemente básico prefere ligar-se a

TABELA 2.4 Ordem de afinidade de íons metálicos por substâncias contendo grupamento carboxilato.

Substância	Ordem de afinidade	Ref.
Propionato	$Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$	62
Lactato	$Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$	62
Glicerato	$Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$	62
Gluconato	$Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$	62
Poliacrilato	$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$	61
Polimetilacetato	$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Ca^+$	61
Chelex 100 (Bio-Rad) ^a	$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$	61
Bio Rex 70 ^b	$K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow$ $Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$	61
Alginatos	$Cs^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow$ $Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$	44

^a Resina contendo grupamento $-CH_2N(CH_2CO_2^-)_2$

^b Resina acrílica contendo carboxilato

cátions de pequeno raio iônico e formar um complexo de esfera interna enquanto um grupo doador aniônico fracamente básico deverá ligar-se preferencialmente a cátions de grande raio iônico (pequeno raio hidratado), formando um complexo de esfera externa. RENDLEMAN⁽⁴⁰⁾ presume que a complexação nos polissacarídeos contendo carboxilato seja predominantemente de esfera interna, nos quais seria esperado uma maior afinidade por cátions de menor raio iônico. No entanto, COZZI et alli⁽⁴⁴⁾ e HAUG & SMIDSRØD⁽⁴³⁾ observaram o comportamento inverso. Esta contradição é explicada pelo próprio RENDLEMAN⁽⁴⁰⁾. O autor sugere que a influência do impedimento estérico e das ligações inter e intramoleculares na estabilidade do complexo sobrepõem os efeitos da basicidade e da polarização do ligante.

3- GOMAS <24, 26, 65-68>

3.1- Propriedades Gerais

Originalmente o termo goma foi aplicado a uma ampla faixa de compostos, incluindo polissacarídeos, terpenos, proteínas e polímeros sintéticos. Hoje o termo é utilizado mais especificamente para polissacarídeos e seus derivados, que hidratam em água fria ou quente, formando soluções viscosas ou dispersões.

Elas são classificadas industrialmente em gomas naturais, modificadas e sintéticas (Tab. 3.1). As naturais são compostas principalmente por heteropolissacarídeos complexos e apresentam também compostos proteicos em baixa proporção <69>. Incluem-se nesta categoria os exsudatos de plantas, as gomas extraídas de algas e de sementes e as obtidas por fermentação microbiológica. As gomas modificadas são as derivadas de polissacarídeos insolúveis em água na forma natural, por exemplo a celulose. As sintéticas são macromoléculas que apresentam propriedades semelhantes as das gomas naturais e por isso são denominadas industrialmente de gomas. <65>

As gomas naturais possuem características próprias: são insolúveis em solventes orgânicos, são hidrofílicas, quando aquecidas se decompõem completamente, são substâncias amorfas e não possuem pontos de ebulição, fusão característicos. <68>

TABELA 3.1 - Classificação das gomas industriais quanto a sua natureza

GOMAS		
Naturais	Modificadas	Sintéticas
Exsudatos de Plantas	Carboximetilcelulose	Álcool polivinílico
Goma arábica	Hidroximetilcelulose	Álcool poliacrílico
Goma caraia	Hidroxietilcelulose	Poliacrilamida
Goma tragacanth	Carboximetilamido	Polióxido de etileno
Extraídas de Algas		
Agar	Hidroxipropilamido	
Alginato	Carboximetilguar	
Carragena	Alginato de propileno glicol	
Extraídas de Sementes		
Guar		
Marmeleiro		
Fermentação Microbiológica		
Dextrana		
Xantana		

Alqumas resinas naturais exsudadas de árvores são comercializadas, erroneamente, com a denominação de goma, como por exemplo a "goma copal". Estas resinas, diferentemente das gomas, são insolúveis em água, formam soluções em solventes orgânicos e óleos vegetais, são quimicamente relacionadas a terpenos e óleos essenciais e quando aquecidas, fundem. (68)

A polidispersão é uma característica dos polissacarídeos no estado natural (70), o que é uma consequência das mudanças que ocorrem durante o isolamento do produto e da fonte de origem. Existem, portanto, variações nas propriedades das gomas dependendo da sua origem, do seu método de isolamento ou do método de derivação.

NORMAN (71) observou que a goma da Acacia senegal (goma arábica) não é uma substância de composição constante. Esta heterogeneidade da goma arábica também foi observada por SMITH & LEWIS (72) através de estudos de eletroforese. A goma da Combretum leonense foi descrita por ASPINALL & BHAVANANDAN (73) como sendo microheterogênea, isto é, uma mistura de polissacarídeos, compostas de mesmas unidades estruturais, as quais são similarmente ligadas, porém em diferentes proporções. O termo heteropolimolecular é utilizado para caracterizar as gomas que possuem mais de um polissacarídeo e que apresentam variação no peso molecular (74). Devido a estas possíveis variações alguns estudos foram realizados comparando gomas de mesma espécie, mas de regiões geográficas diferentes (Tab. 3.2)

TABELA 3.2 - Estudo comparativo de gomas de mesma espécie porém de regiões geográficas diferentes.

Gomas	Regiões Geográficas	Diferenças Identificadas	Ref.
Caraia	Índia e África	[η] e curva x pH	21
Arábica	Centro e Leste do Sudão	Mw, [η] e composição	22
Araucária bidwillii	Grã-Bretanha e Austrália	[η] e composição	23
Cajueiro	Índia e Papua	[η], %N composição	18

As gomas, em geral, incham em água para formar soluções viscosas. A afinidade por água, exibida pela goma arábica, 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. Elas são ditas solúveis em água quando formam soluções transparentes, como por exemplo, a goma arábica. As insolúveis, representadas pela tragacanth, absorvem água intumescendo em um gel e, com adição suficiente de água, formam uma solução transparente densa. Existem gomas que possuem um comportamento intermediário, como a goma Pérsia, e são ditas parcialmente solúveis. <40>

As soluções de polissacarídeo são frequentemente caracterizadas por fenômenos de agregação e/ou precipitação <75>, os quais são provavelmente resultantes da formação de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. As

soluções viscosas das gomas possuem características coloidais e exibem estrutura em forma de gel numa ampla faixa de concentração. As soluções coloidais manifestam baixa tensão superficial, não cristalizam e atuam prevenindo a aglomeração e conseqüente floculação de partículas finamente divididas. Estas propriedades fazem das gomas um produto extremamente valioso em processos industriais.

A produção e a aplicação de várias gomas industriais não são publicadas, devido ao segredo industrial. A estimativa da produção mundial e os preços das principais gomas empregadas industrialmente são mostrados na tabela 3.3.

Vários são os métodos de isolamento e purificação de polissacarídeos, já descritos no item 2.4. Especificamente para gomas, dois métodos são mais utilizados: de RINAUDO⁽²³⁾ e de ANDERSON⁽¹⁸⁾.

O processo descrito por RINAUDO⁽²³⁾ consiste de uma etapa de isolamento e duas de purificação. A autora sugere que a etapa de isolamento do polissacarídeo seja efetuada através de dissolução em água (sol. 4%, com pH ajustado entre 7,0 - 7,5), com agitação por 24 horas, e à temperatura ambiente. A seguir, a suspensão deve ser filtrada em funil de vidro sinterizado G2 e G4 e em membranas porosas 3 m e o polímero precipitado adicionando-se progressivamente etanol (proporção EtOH/H₂O 50/50 (v/v) ou 60/40 (v/v)) sob agitação. Após a precipitação, a solução deve ser decantada por alguns minutos e filtrada em funil de vidro sinterizado G4. O precipitado deve

TABELA 3.3 Estimativa da produção mundial e preços das gomas utilizadas comercialmente (66)

Gomas	Produção Mundial Anual Média (1970 - 1980) (toneladas métricas)	Preço 1980 \$ / Kg
Agar	5.000	15,30
Alginatos	10.000	4,10 - 7,70
Carragenana	5.000	6,40
Guar	-	1,70 - 2,15
Arábica	23.500 - 67.500	1,76 - 2,86
Tragacanth	1.500	19,00 - 80,00
"Ghatti"	1.000 - 1.250	-
Caraia	4.500	3,10 - 3,75
"Locust bean"	15.000 - 17.500	4,80 - 5,50
Xantana	-	7,15 - 9,70

ser lavado com EtOH/H₂O (70/30) (v/v), EtOH/H₂O (80/20) (v/v), EtOH absoluto e acetona, e seco em ar quente. Na primeira etapa de purificação da goma isolada, esta deve ser dissolvida em H₂O (5 g/l) com a adição de NaCl sólido (100 g/l), para que todos os grupamentos ácidos passem para a forma de sal de sódio. A solução deve ser precipitada com etanol (proporção EtOH/H₂O 50/50) e o precipitado lavado como citado anteriormente. A segunda purificação consiste na dissolução da goma (5 g/l) e precipitação nas mesmas condições descritas na etapa de isolamento.

No método proposto por Anderson⁽¹⁹⁾ a goma bruta é dissolvida em água fria durante 48 horas (sol. 10%). Após filtração, através de papel Whatman nº 41 e nº 42, as soluções são dialisadas contra H₂O por 24 horas, e contra H₂O destilada por 2 x 24 horas. As soluções são filtradas em papel Whatman nº 42 e então liofilizadas.

3.1.1- Gomas Extraídas de Algas

Os polissacarídeos de algas são produzidos como componente estrutural das paredes celulares ou como reserva alimentar. Agar, alginatos e carragenana são constituintes das paredes celulares e "laminaran" é um polissacarídeo de reserva alimentar.⁽²⁴⁾

A velocidade de crescimento dos polissacarídeos em algas é sazonal e depende da temperatura da água, do acesso aos nutrientes e da luz do sol. Além da dependência em relação

ao crescimento, a composição do carboidrato também pode variar com as estações. <24>

A maioria dessas gomas é extraída dos tecidos através de água quente, ácido diluído ou álcalis. Os polissacarídeos sulfatados são metabolizados por todas as espécies de algas marinhas e fazem parte do mecanismo de troca iônica pelo qual cátions, como potássio e cálcio, são seletivamente absorvidos da água do mar. Agar, alginato e carragenana serão discutidos a seguir como exemplos de gomas de algas.

3.1.1.a- Agar

Agar é um polissacarídeo aniônico composto de uma galactana sulfatada complexa. É extraído de algas marinhas da classe da Rhodophyceae, e atua como um componente estrutural nas paredes celulares e pode também ser envolvido no processo de troca iônica. <24>

A goma é insolúvel em água fria, solubiliza intumescendo em água quente e solubiliza rapidamente em água fervendo. A viscosidade das dispersões é fortemente afetada pela origem e condições de extração. <44>

Agar é um dos mais efetivos agentes gelificantes conhecidos. Forma géis firmes a concentrações menores que 1%. Os géis de agar são usados por sua resistência, elasticidade e reversibilidade. A indústria alimentícia usa agar como agente espessante, como

estabilizante e por sua textura. Em produtos farmacêuticos, agar é usado como protetor coloidal e em tabletes. Agar tem sido também utilizado como suporte em técnicas como eletroforese, imunodifusão, gel filtração e cromatografia de permeação em gel. <65. 66>

3.1.1.b- Alginato

Alginato é um polissacarídeo ácido produzido por algas da classe da *Phaeophyceae*. A sua estrutura é linear e observa-se três tipos de segmentos: blocos de β -D-ácido manurônico com ligação (1--->4), blocos de α -L-ácido gulurônico com ligação (1--->4) e blocos que contêm quantidades aproximadamente equivalentes de ambos os ácidos, distribuídos aleatoriamente ou em sequências alternadas. A proporção dos dois tipos de resíduo e seus arranjos em blocos dependem da espécie da alga, das condições de crescimento e da parte da planta da qual ela foi derivada. <24>

Em geral os alginatos são produzidos comercialmente na forma de alginato de sódio, mas outros sais de ácido algínico também são encontrados <27>.

Soluções de alginato de sódio possuem alta viscosidade em baixas concentrações, devido ao seu alto peso molecular e à rigidez estrutural. As características de fluxo são afetadas pela: temperatura, tamanho do polímero, concentração, presença de solventes miscíveis com água, pH e presença de sais <27>.

Géis de alginatos não são termicamente reversíveis. O cálcio é o agente gelificante mais usado e é também aplicado para formar filmes de alginatos insolúveis. Alginatos que possuem baixa proporção de ácido manurônico e ácido gulurônico produzem géis rígidos e quebradiços, enquanto os que possuem alta proporção são géis elásticos<70>.

Os alginatos são usados extensivamente em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos, por sua habilidade como estabilizante, espessante e por formar géis, filmes e fios.<60, 65, 77>

3.1.1.c- Carragenana

Carragenana é uma mistura de polissacarídeos aniônicos de galactose sulfatada, que é extraída de certos gêneros e espécies de algas vermelhas da classe da Rhodophyceae.<24>

A carragenana comercial possui peso molecular variando de 10^5 a 10^6 , produz soluções altamente viscosas e géis em água. A sua composição depende do tipo de alga da qual ela foi extraída e da sua localização geográfica.<66>

A maior aplicação da carragenana é na indústria alimentícia e em menor proporção nas indústrias de cosméticos e farmacêutica.<24, 65 - 66>

3.1.2- Gomas Microbiológicas

A produção de gomas microbiológicas por fermentação permite desenvolver polissacarídeos com estrutura e propriedades reológicas específicas, através do controle da composição do meio de fermentação e das condições de processamento. Diferentemente das gomas de algas e plantas, elas não estão sujeitas a variações estruturais dependendo do clima, poluição e localização geográfica. (24)

O maior interesse na produção desses polissacarídeos tem sido gerado pelo sucesso da goma xantana, a qual é produzida pela bactéria Xanthomonas campestris. Outras gomas como dextrana, "curdlan" e alginatos microbiológicos também são produzidas por bactérias (44). Para exemplificar este tipo de goma, discutiremos sobre as gomas xantana e dextrana.

3.1.2.a- Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo aniônico, produzido comercialmente por fermentação aeróbica de uma cultura pura de Xanthomonas campestris em meio de carboidratos e outros nutrientes. (24, 45 - 46)

Sua habilidade para formar soluções viscosas e pseudoplásticas é atribuída parcialmente à formação de agregações macromoleculares (27). A estrutura da goma consiste de uma cadeia principal linear de β -D-glicose ligadas através das posições 1 e 4. As cadeias laterais consistem de um

trissacarídeo contendo D-manose e D-ácido glicurônico, na proporção de 2:1. A cadeia lateral une-se a principal pelo átomo C-3 da β -D-glicose. As unidades de α -D-manose são usualmente acetiladas em C-6. <24>

A xantana interage com outras gomas como guar e "locust bean" com o nível de interação dependendo da composição e da distribuição de D-galactose, característica da galactomanana. A goma guar possui somente um moderado efeito sinérgico com a xantana, produzindo um aumento na viscosidade, enquanto que a goma "locust bean" produz um gel termorreversível <25>.

As soluções de xantana têm características importantes como: a pouca variação na viscosidade das soluções, em uma faixa de temperatura entre 0 e 100°C na presença de sal, e a formação de soluções viscosas em baixas concentrações <24>. A xantana é efetiva na estabilização de emulsões e suspensão de partículas; a goma dissolve em água fria ou quente produzindo soluções com excelente estabilidade em meio ácido ou alcalino; é compatível com vários sais metálicos e mostra resistência a enzimas como protease, celulase, hemicelulase, pectinase e amilase. <25>

Devido a essas propriedades, a goma xantana é extensivamente usada na indústria alimentícia e em outras indústrias como de tintas, cerâmicas, etc.

3.1.2.b- Dextrana

As dextranas são polissacarídeos neutros, constituídos de cadeias de α -D-glicopiranoose, geralmente

através de ligações (1---)6), tendo algumas vezes ramificações que formam ligações (1---)3) e (1---)4).⁽²⁴⁾

A maioria das dextranas conhecidas é sintetizada por ação da bactéria Leuconostoc mesenteroides na sacarose, ou por outras bactérias pertencentes à família Lactobacillaceae, tais como Streptococcus e Lactobacillus.

Essa goma possui capacidade para estabilização de xaropes e sorvetes e por isso tem sido largamente utilizada na indústria alimentícia.

As dextranas e seus derivados também são muito úteis como adsorvente, floculantes, adesivos e na separação de parafinas, entre outros⁽²⁵⁾. Talvez uma das mais importantes aplicações da dextrana seja na área da medicina seja como substituinte do plasma sanguíneo. Além disso pode também ser usada como estimulador da circulação sanguínea no tratamento de problemas vasculares⁽²⁶⁾.

3.1.3- Gomas Extraídas de Sementes

Segundo ASPINAL⁽²⁷⁾ é provável que as gomas presentes nas sementes tenham função de reservatório para retenção de água, o que evitaria a desidratação das sementes. Quanto a sua composição, observa-se que cadeias de D-ramnose-D-glicose e D-galactose-D-manose são usualmente encontradas nestas gomas.

As primeiras gomas de sementes usadas comercialmente foram a "quince", "psyllium", "flax" e "locust bean" (goma de alfarroba). Hoje as gomas comercialmente mais

utilizadas são a "locust bean" e a guar. A goma guar será discutida como exemplo deste grupo de polissacarídeo. <66>

3.1.3.a- Guar

A goma guar é um polissacarídeo neutro derivado de sementes da planta Cyamopsis tetragonolobus. A razão de manose e galactose nesta goma é de 2 : 1 e seu peso molecular é da ordem de 220.000 <64>.

Essa goma é um dos mais eficientes espessantes conhecidos. Ela forma soluções turvas e pseudoplásticas. As soluções de guar não degradam com o aquecimento e a curva de viscosidade específica versus temperatura é reversível. Se as soluções são mantidas a temperaturas elevadas ocorrerá degradação da goma e a curva acima mencionada é irreversível. A goma guar, sendo de natureza não iônica, é estável numa ampla faixa de pH. <24>

Devido a suas propriedades, ela é amplamente utilizada na indústria alimentícia, como estabilizantes de sorvetes, (para evitar o crescimento de cristais de gelo em produtos congelados) e como espessante, bem como em outras indústrias, como floculante, estabilizante, auxiliar de filtração e no tratamento de águas. <24, 65 - 67>

3.1.4- Gomas Exsudadas de Plantas

Várias famílias de plantas incluem espécies que produzem exsudatos gomosos, destacando-se as das leguminosas, anacardeáceas e combretáceas. Estes exsudatos são

principalmente produzidos em galhos e no caule das plantas
(85).

Não existem estudos específicos sobre a biossíntese das gomas. Acredita-se que a produção de goma nas plantas seja resultante de um mecanismo de defesa de natureza física ao ataque de fungos e bactérias. Fatores naturais que diminuem a vitalidade da planta, como solos pobres em nutrientes e condições climáticas desfavoráveis, estimulam a produção de goma(86). A formação de exsudatos pode ser induzida também por incisão deliberada nas plantas bem como por introdução no tronco de agentes químicos, como óxido de etileno e derivados do ácido benzóico.

Exemplos desse grupo de polissacarídeo são as gomas "ghatti", caraia, traqacanth e arábica.

A goma arábica, a goma exsudada mais amplamente utilizada, será discutida abaixo.

3.1.4.a- Goma Arábica

O gênero Acácia da família das leguminosas é conhecido pelo grande número de espécies que produzem exsudatos gomosos. A espécie mais conhecida é a Acácia seneqal, da qual a goma arábica é extraída. O maior produtor de goma arábica é o Sudão com cerca de 75% da produção mundial.(87)

A árvore Acácia seneqal somente produz gomas em condições adversas, como pouca umidade, solo pobre em nutrientes e temperatura elevada⁽⁶⁵⁾. Alguns autores acreditam que a goma arábica seja produzida por bactérias nas superfícies feridas da árvore^(66, 67). Para a extração da goma são produzidas incisões nos troncos durante a estação seca, a produção média é de 250g por árvore por ano⁽⁶⁶⁾.

A goma arábica é um polissacarídeo ácido ramificado contendo galactose, ramnose, arabinose e ácido glicurônico⁽⁷⁴⁾. Uma possível estrutura foi proposta por ANDERSON et alli⁽⁶⁸⁾, através de estudos de degradação (Fig. 3.1).

As propriedades da goma arábica são afetadas pela espécie da planta, pelas condições climáticas no tempo da exsudação e pelas condições de armazenamento. Ela é solúvel em água fria ou quente e soluções de até 50% da goma podem ser preparadas. A viscosidade das soluções é baixa se comparada com outras gomas e varia com a origem da planta. Em concentrações abaixo de 45% as soluções de goma arábica apresentam fluxo newtoniano e acima deste nível as soluções são pseudoplásticas⁽⁶⁹⁾. A viscosidade de soluções de goma arábica é influenciada pelo pH, temperatura e presença de sais.⁽⁶⁷⁾

A aplicação industrial da goma arábica depende de sua capacidade de espessar, sua ação como protetor coloidal e suas propriedades adesivas. Na indústria alimentícia é usada

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1- Materiais

4.1.1- Goma do Cajueiro

4.1.1.a- Origem

A goma bruta, utilizada nos processos de isolamento I e II, foi colhida de exsudatos naturais de cajueiros do lote 46 da plantação experimental da EPACE (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará) no município de Pacajus, em setembro de 1988. Os cajueiros são do tipo comum, com cerca de 20 anos e fruto de cor laranja tendendo ao vermelho.

A goma obtida através do método III foi cedida, já isolada, pelo Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (LTF) da UFPb.

4.1.1.b- Isolamento

Os nódulos de goma bruta utilizados foram preferencialmente aqueles que apresentavam cor amarela clara, tendo sido descartados aqueles que possuíam resto de casca de árvore no seu interior. A goma assim selecionada foi triturada e armazenada para o processo de isolamento.

Método I - Utilizou-se como base a metodologia empregada por RINAUDO⁽²³⁾, descrita no capítulo 3. A goma bruta triturada foi dissolvida em H₂O, à temperatura ambiente, em meio neutro. Após filtração a solução foi precipitada com álcool etílico e novamente filtrada. A goma precipitada foi lavada várias vezes e seca, obtendo-se um pó branco.

A goma bruta foi isolada em alíquotas de 60 mL oriundas de 2 bateladas de 10g. Depois da precipitação de todas as alíquotas as amostras de goma foram misturadas para homogeneização. Esta goma será denominada goma I.

Método II - Utilizou-se o método descrito por ANDERSON⁽¹⁸⁾ com ligeiras modificações. A goma triturada foi dissolvida em água destilada por 48 horas, com agitação mecânica, a uma temperatura média de 18°C, formando uma solução a 10% (p/v). Após filtração em lã de vidro e funil de vidro sinterizado médio e fino, a solução foi dialisada em membrana de celulose regenerada por 24 horas contra água destilada e por 48 horas contra água bidestilada, a uma temperatura média de 15°C. A solução dialisada permaneceu na geladeira por, no máximo, 7 dias. A solução foi liofilizada em alíquotas de 25 mL, obtendo-se a goma isolada.

Método III - A goma foi isolada pelo LTF, através das seguintes etapas básicas: branqueamento, dissolução em H₂O, imersão em terra de Fuller, ajuste de pH

(meio alcalino, ácido e neutro) seguido de precipitação com etanol. A secagem foi realizada na temperatura ambiente <10>.

4.1.2- Reagentes

4.1.2.a- Solvente

A água utilizada como solvente foi purificada através de destilação e bidestilação a partir de solução alcalina de permanganato de potássio. Como controle foi usada medida de condutância cujo valor variou entre $1,9 \mu S$ e $3,0 \mu S$.

4.1.2.b- Outros Reagentes

- $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, produto P.A da Reagen
- $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, produto P.A da Reagen
- NaCl , produto P.A da Merck
- Alcool etílico, produto P.A da Merck
- Acetona , produto P.A da Merck
- NaOH , produto P.A da Reagen
- HCl , produto P.A da Merck
- Acido trifluoroacético (TFA), produto P.A Merck
- Metanol, produto P.A da Reagen
- Orcinol, produto P.A da Merck
- Padrões de açúcares: galactose, arabinose, glicose, ramnose e xilose, todos provenientes da Merck
- Resina Amberlite I.R 120H+, 20 - 50 mesh, capacidade

de troca de 4,6 meq/g da Mallinckrodt Chemical Works

- Placas de sílica gel 60 F254 Merck.

4.2- Métodos

4.2.1- Dados Analíticos

4.2.1.a- Umidade - As amostras foram aquecidas em estufa a 105°C até peso constante, em duplicata e com massa inicial média de 0,5g. Os pesa filtros foram previamente tarados até peso constante. <21>

4.2.1.b- Cinzas - As gomas (I, II e III) foram aquecidas em mufla a 700°C até peso constante. As amostras foram feitas em duplicata e apresentavam uma massa inicial média de 0,5g. Os cadinhos foram previamente tarados até peso constante. <21>

4.2.1.c- % Proteína - Calculado a partir do resultado da análise elementar de N, realizado pelo Instituto de Química da USP, feito em duplicata. <22>

4.2.1.d- Rotacão ótica - Utilizou-se um polarímetro JENA 382422, na linha do sódio $\lambda = 589,2 \text{ \AA}$ para determinação do desvio provocado por soluções de goma a 1%, à temperatura de $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, em um tubo de 100 mm de comprimento.

4.2.1.e- Teor de Ca, Mg, Fe e Mn - As soluções de goma a 2% foram analisadas, sem prévio tratamento, em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin - Elmer 3030 B do Departamento de Biologia da UFC.

4.2.1.f- Teor de Na e K - Soluções de goma a 2% foram analisadas em um fotômetro de chama B-262 Micronal do Departamento de Ciências do Solo da UFC.

4.2.2- Titulação Condutométrica

As medidas de condutância foram efetuadas em um condutímetro B331 Micronal com eletrodo de platina platinizada, de constante $0,63 \text{ cm}^{-1}$, à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

O percentual de grupamentos carboxílicos das gomas na forma de sal foi determinado através da titulação condutométrica direta de soluções de goma (massa entre 0,087 e 0,093 e volume inicial de 30 mL) com HCl 0,0103N. As adições do ácido foram feitas com bureta de pistão (precisão de 0,05 mL), sendo o volume total adicionado de 7,00 mL. O percentual de grupamentos na forma ácida foi determinado como descrito para a forma salina, sendo o titulante NaOH 0,0102N, adicionado também com bureta de pistão, neste caso com precisão de 0,02 mL. A massa de goma na solução variou na faixa de 0,085g e 0,17g e o volume total de base adicionado foi de 0,75 mL.

Para a determinação do teor total de grupamentos carboxílicos, os carboxilatos existentes na goma foram transformados em ácidos através de uma coluna de Amberlite IR 120H⁺ (8,5 cm x 1,0 cm). Esta coluna foi previamente tratada com HCl 50% (v/v) e lavada com H₂O destilada até pH neutro e condutância constante. Foram eluídos 5 mL de solução de goma 2% e posteriormente 5 x 5 mL de água bidestilada, para garantir a saída de toda goma acidificada. O término do processo foi verificado através da equivalência entre a condutância do eluído e a do solvente (água bidestilada). As soluções de goma resultantes (30 mL) foram tituladas condutometricamente com NaOH 0,0102N, adicionado com bureta de pistão (precisão de 0,02 mL). O volume total de base adicionado foi de 6,00 mL.

Os valores da condutância foram corrigido, através do fator de diluição.

4.2.3- Análise Cromatográfica

Cada amostra (0,2g) foi hidrolisada com 4 mL de ácido trifluoroacético (TFA) 4N por 2,5 hrs a 100°C em ampola de vidro fechada. Após resfriamento transferiu-se o hidrolisado para um balão de fundo redondo de 100 mL e adicionou-se 5 porções de 10 mL de MeOH, que foram secos exaustivamente no evaporador rotativo para eliminar o excesso de ácido adicionado.

Os açúcares hidrolisados, secos no evaporador rotativo, foram dissolvidos em 4 mL de solvente MeOH/H₂O

(80/20) (v/v). A solução foi cromatografada em camada delgada com sílica suportada em alumínio, no sistema de solvente: álcool isopropílico; acetato de etila e água (7:2:1) (v/v) e revelada com orcinol em ácido sulfúrico. Utilizou-se soluções-padrão de galactose, arabinose, rarnose e xilose dissolvidos em MeOH/H₂O (80/20) (v/v). Referência: comunicação pessoal, Prof. Francisco A. P. Matos.

4.2.4- Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas no aparelho TGA 7 Thermogravimetric Analyzer - Perkin - Elmer, em atmosfera de oxigênio, com a velocidade de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra entre 1,7 e 10,6 mg.

4.2.5- Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em medidor de pH DMPH-3 Digimed com eletrodo de vidro-calomelano, à temperatura de 25,0 ± 0,5°C. O potenciômetro foi calibrado com soluções padrões da Digimed de pH 4,0 , 7,0 e 9,0.

4.2.6- Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer 1320, com o material pastilhado com KBr.

4.2.7- Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13

O registro do espectro foi obtido em um espectrômetro Bruker AC 80, com D₂O como solvente e acetona como padrão. Os valores dos deslocamentos químicos são dados em valores relativos ao deslocamento do padrão interno da acetona (29,8 ppm).

4.2.8- Estudo Reológico

Utilizou-se viscosímetro de Ostwald com diâmetro de capilar 0,8 mm e tempo de escoamento da H₂O de 150,0 seg, a 25°C. O tempo de escoamento foi medido em um cronômetro Technos e o controle de temperatura foi feito através de banho ultratermostático modelo 111 Fanem, com precisão de 0,1°C.

No estudo do efeito da temperatura sobre a viscosidade de soluções aquosas de goma, 1%, 2% e 3% em água, iniciou-se com as soluções a 10°C, elevando-se a temperatura gradativamente (1°C/min) até 70°C. Após atingir a temperatura determinada as soluções eram estabilizadas por 5 minutos antes da realização das medidas do tempo de escoamento. Foram medidas também as viscosidades resfriando-se (\approx 1°C/min) as soluções até 10°C.

Na determinação da viscosidade intrínseca em NaCl 1M, as soluções foram preparadas pesando-se a massa de goma desejada em balão volumétrico de 10 mL, dissolvendo-as com 5 mL de solução estoque de NaCl 2M e aferindo-se o balão

com água bidestilada. As soluções assim preparadas foram filtradas em funil de vidro sinterizado G4. O volume de solução no viscosímetro foi fixado em 9 mL para todas as soluções. Pequenas variações de volume provocariam um erro significativo na determinação da viscosidade específica, desde que os valores dos tempos de escoamento das soluções são muito próximos entre si e ao do solvente. A temperatura durante as medidas foi mantida em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

O efeito dos sais foi verificado através da variação da viscosidade intrínseca das soluções de goma na presença de CaCl_2 e AlCl_3 . A força iônica das soluções foi mantida em 1,0, semelhante àquela observada em presença de NaCl . Foram tomadas as mesmas precauções de fixação do volume e de temperatura, citadas anteriormente.

As soluções em presença de CaCl_2 e AlCl_3 foram preparadas como descrito para as soluções em NaCl 1M, sendo as soluções-estoque de CaCl_2 e AlCl_3 , respectivamente a 0,667M e 0,340M.

No estudo do efeito do pH sobre a viscosidade específica das soluções de goma, preparou-se uma solução estoque de 4% (p/v) de goma em H_2O . Para o ajuste do pH adicionou-se, em balão volumétrico de 10 mL, 5 mL da solução estoque, 3 mL de H_2O e um volume de HCl (1N ou 2N) ou NaOH (1N ou saturado) necessário para obter-se o pH desejado (entre 0,1 e 2,0 mL). Mediu-se inicialmente o pH em papel indicador Merck (0 - 14). Completou-se o volume com H_2O bidestilada e tornou-se a medir o pH, neste caso utilizando-se um

potenciômetro. As soluções foram filtradas em G4, fixado o volume da solução no viscosímetro em 9 mL e a temperatura em $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Em todos os experimentos o tempo de solubilização foi de 2 horas e as medidas do tempo de escoamento foram repetidas 5 vezes com variação inferior a 1%.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

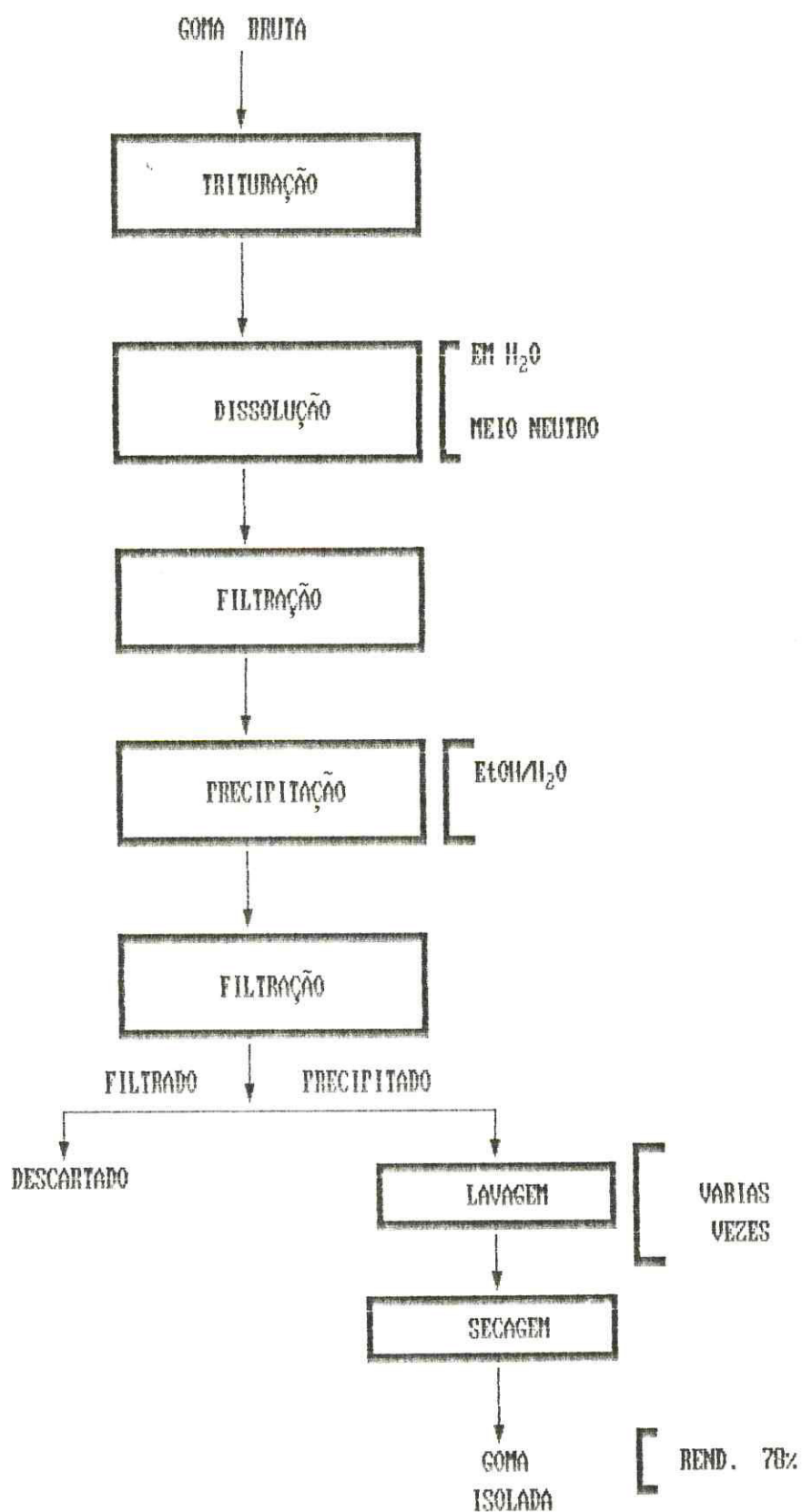
5.1- Tentativas de Isolamento e Purificação da Goma do Çajueiro do Nordeste

Define-se isolamento da goma como a separação do polissacarídeo das impurezas presentes no material bruto. A etapa de purificação consiste na transformação dos grupamentos ácido do material isolado para a forma de carboxilato, em geral de sódio.

As etapas de isolamento e purificação das gomas influenciam fortemente as suas características gerais, cujo controle é essencial quer para um estudo acadêmico, quer para aplicação industrial. Por causa disto optamos por iniciar o estudo com a comparação entre métodos de isolamentos usualmente empregados para o isolamento e purificação de gomas. Foram eles baseados nos métodos de RINAUDO (I) (93), ANDERSON (II) (10) e o utilizado no LTF (III) (10).

A metodologia de RINAUDO (93), foi descrita no capítulo 3. As adaptações e otimizações para a obtenção da goma isolada são mostradas no fluxograma 5.1.

Para alcançar as condições registradas neste fluxograma, onde o processo apresentasse bom rendimento e a goma características apropriadas de cor e de solubilidade em H₂O, vários ensaios foram realizados. As variações efetuadas no método I, são mostradas na tabela 5.1.



FLUXOGRAMA 5.1 - Etapas do processo de isolamento da goma do cajeiro pelo método I

TABELA 5.1 - Tentativa de isolamento da goma do cajueiro pelo método I

Proporção EtOH/H ₂ O (v/v) usado na coagulação	pH da solução de goma	Rendimento	Observações
50/50	5,0 - 6,0	-	A solução fica turva, mas não precipita
60/40	5,0 - 6,0	56%	O precipitado não decanta totalmente e entope o funil
70/30	5,0 - 6,0	51%	Dissolução demorada
70/30	7,0	65%	A solução de goma fica escura e a goma isolada e amarelada

Entre os fatores que mais afetavam essas características estavam o pH da etapa de dissolução e a proporção ETOH/H₂O. Quando o meio era ácido, a goma isolada apresentava problema de solubilidade, pois nestas condições existe maior probabilidade de formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas. A tentativa de neutralizar todos os grupamentos ácido presentes na goma, através de alcalinização 7, provocou um escurecimento da solução, provavelmente devido à solubilização de impurezas poucos solúveis em meio ácido.

A proporção de etanol na etapa de precipitação deveria ser a menor possível, de forma a evitar a co-precipitação de impurezas. Por outro lado, ela deveria ser suficiente para precipitar a maior parte do polissacarídeo presente. Verificamos que a velocidade de adição da solução ao álcool e a velocidade de agitação também tinham influência sobre as características do material isolado. Se a solução da goma fosse adicionada rapidamente, ocorreria formação de flocos grandes, resultando em uma goma isolada de fácil filtração, bom rendimento mas de baixa solubilidade. Se a velocidade de agitação fosse alta, os flocos formados seriam pequenos, haveria dificuldade na decantação e na filtração e o rendimento seria pequeno.

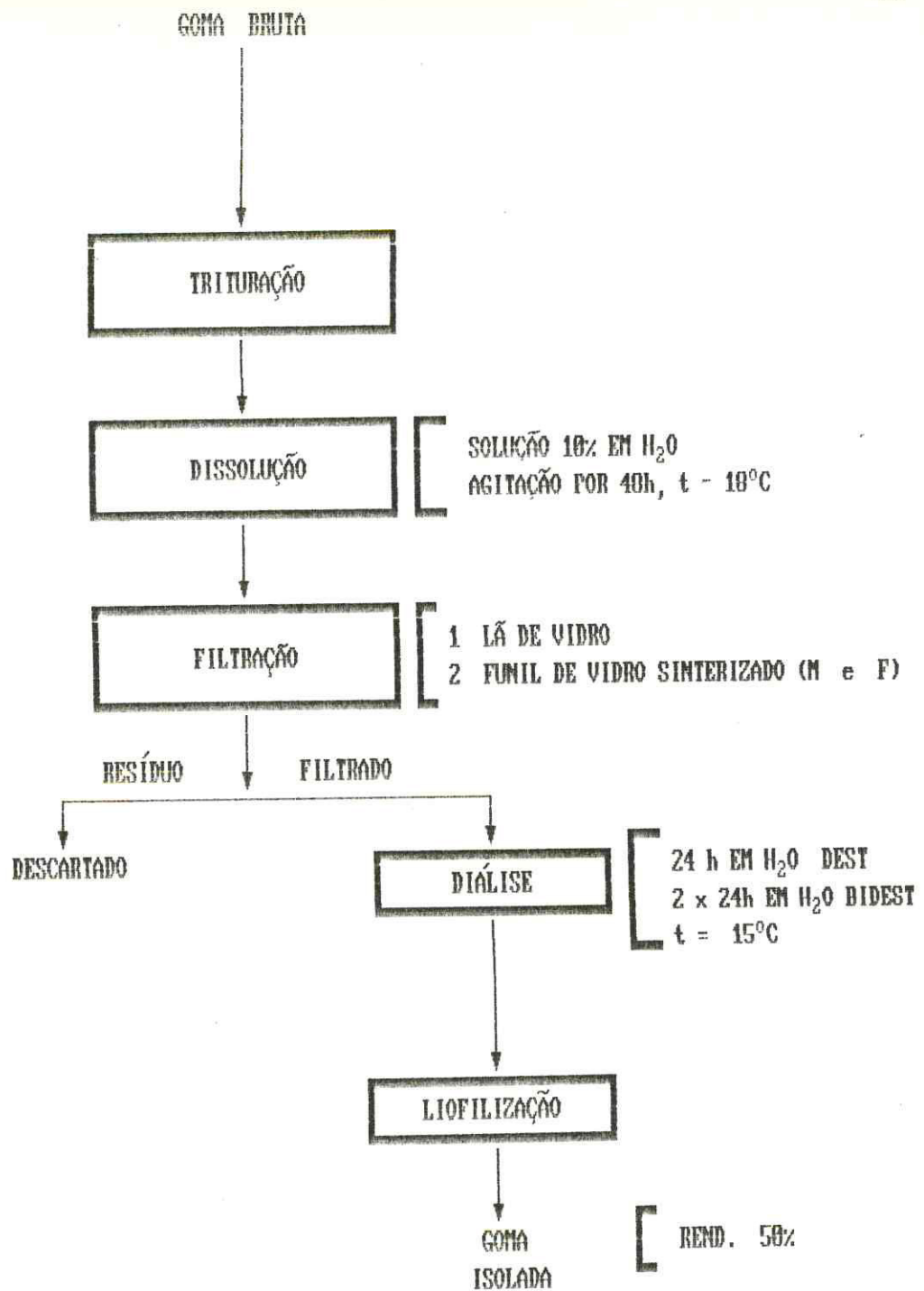
Foram feitas várias tentativas para purificar a goma obtida pelo método de isolamento I. Em todas elas, a goma isolada era dissolvida em água, a qual se adicionava um excesso de NaCl para a obtenção do polissacarídeo na forma de sal de sódio, conforme sugestão de Rinaudo (93). Realizamos

variações de fatores como: concentração da solução de goma, proporção de NaCl e de ETOH/H₂O. Como observado na tabela 5.2, não encontramos os parâmetros adequados para a obtenção de uma goma purificada de boa solubilidade. Por esta razão a etapa de purificação foi descartada e os estudos foram realizados com a goma apenas isolada.

A goma foi isolada pelo método II, o qual foi adaptado daquele descrito por ANDERSON ⁽¹⁸⁾ para a goma do cajueiro indiano. As etapas deste processo de isolamento são mostrados no fluxograma 5.2. Na obtenção da goma II, não houve muito problema para determinar as condições ideais de isolamento. O único problema encontrado foi quanto à temperatura de dissolução e diálise. Anderson descreve que o processo foi realizado à temperatura ambiente. Obviamente esta temperatura depende das condições geográficas, não sendo a mesma para a Inglaterra (onde o trabalho foi realizado) e para o Ceará. Não atentando para este fato, iniciamos com a dissolução a nossa temperatura ambiente (27°C). Ocorreu, no entanto, formação de gases, caracterizando um processo de fermentação. Este problema foi solucionado com a dissolução a temperatura mais baixa (≈ 18°C). Temperaturas inferiores retardariam muito o processo de dissolução. O processo de diálise também teve que ser efetuado a baixa temperatura (15°C), pois havia formação de fungos dentro da membrana quando o sistema foi mantido à temperatura ambiente.

TABELA 5.2 - Tentativas de purificação da goma isolada pelo método I

Concentração da solução de goma	Proporção de NaCl	Proporção EtOH/H ₂ O	Observações
3%	100 g/L	70/30	Sobrenadante turvo, a goma não dissolve
3%	50 g/L	70/30	A goma purificada não dissolve
3%	50 g/L	80/20	Dissolve, mas a solução é turva
3%	50 g/L	85/15	Dissolve, mas a solução é turva
4%	100 g/L	70/30	Não dissolve



FLUXOGRAMA 5.2 - Etapas do processo de isolamento da goma do cajeiro pelo método II

A goma do cajueiro isolada por ANDERSON <18> apresenta um aumento de massa molecular média de $1,53 \times 10^5$ a $5,0 \times 10^5$, após duas semanas de liofilizada. Este comportamento também é observado na goma da Acacia seneqal <19>. O autor atribui isto à agregação da goma no processo de liofilização, que ocorre em amostras com baixo teor de ácidos urônicos.

Objetivando verificar se ocorria este aumento de massa molecular média na goma isolada no método II (Anderson), realizamos medidas de viscosidades durante 15 dias. Foi observado um aumento de aproximadamente 5% na viscosidade, bem menor que a variação obtida por Anderson.

5.2- Comparação entre os Métodos de Isolamento

5.2.1- Aspectos Gerais

As gomas isoladas através dos métodos I, II e III foram comparadas no intuito de se estabelecer o método mais apropriado para fins de estudo acadêmico.

Um dos fatores importantes a ser considerado é o rendimento. Obteve-se para os métodos I (Rinaudo), II (Anderson) <18> e III (LTF) <20>, 78%, 50% e 75% de rendimento, respectivamente. O valor de 78%, encontrado através do método I, é compatível com o do LTF e com aquele obtido por ANDERSON <18> para a goma do cajueiro indiano (80%). O método II, adaptado de ANDERSON <18>, produz uma goma com rendimento de

50%, inferior ao obtido pelo autor para a goma da Índia. Observou-se, neste caso, que parte da goma não dissolveu, ficando na forma de gel. Podemos associar a isto o fato do pH não ter sido ajustado no processo de dissolução. O ajuste para pH próximo de 7 promove a neutralização dos resíduos ácidos do polissacarídeo e desagrega as partículas através do rompimento de algumas pontes de hidrogênio e do aumento da densidade da carga da cadeia. Outro fator que pode ter contribuído para o baixo rendimento é a perda de amostra durante o processo de diálise.

Quanto ao aspecto, as gomas I e III foram obtidas sob forma de pó, enquanto a goma II tem aspecto de flocos. No tocante à dissolução em água, a goma II dissolve-se rapidamente, formando uma solução límpida enquanto a goma III, lentamente, formando soluções turvas. A goma I tem uma dissolução intermediária e solução límpida.

5.2.2- Umidade

Os teores de umidade, obtidos por aquecimento em estufa, das gomas I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF), são encontrados na tabela 5.3. Os valores determinados são compatíveis com os obtidos por MARQUES ⁽¹⁵⁾ para gomas do cajueiro de várias localidades do Ceará, os quais variam entre 12,1% e 15,6%. Foram, no entanto, maiores do que os determinados por ANDERSON ⁽¹⁶⁾ para as gomas do cajueiro da Índia e da Papua (9,5% e 7,9%, respectivamente).

TABELA 5.3 - Teor de umidade das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos

Gomas	Umidade (%)		
	1 ^a determ.	2 ^a determ.	média
I	15,4	17,1	16,3 ± 0,8
II	13,3	15,0	14,2 ± 0,8
III	11,2	12,7	12,0 ± 0,7

Observamos que as gomas isoladas pelos métodos I e II apresentam teores em umidade superiores aos encontrados para a maioria das gomas exsudadas de árvores como: a da Acacia senegal (11,0%) <24>, a da Araucaria calymbea (varia entre 5,4% e 10,7%) <23>, a da Lannea coromandelica (11,8%) <21>, a da Lannea humilis A (10,6%) <21> e a da Terminalia superba (12,2%) <22>. Entretanto, teores altos de umidade podem ser observados na goma caraia da África (15,5%) e da Índia (18,4%) <21>. A umidade da goma isolada pelo método III está dentro da faixa de variação mais frequente das gomas exsudadas de árvores (10% - 13%). O teor de umidade das amostras depende das condições climáticas do local onde elas forem isoladas e do processo de secagem da goma. Os altos valores de umidade das gomas isoladas pelos métodos I e II podem estar associados, então, ao elevado teor de umidade do

ar local. Além disso, nestes métodos, evitou-se secar demais a goma, pois a perda de umidade favoreceria a agregação e a insolubilização do material.

5.2.3- Teor de Nitrogênio e Proteína

Os conteúdos de nitrogênio (tabela 5.4), determinados para as gomas isoladas I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF), são compatíveis com os resultados obtidos por MARQUES ⁽¹⁵⁾ para a goma do cajueiro de várias localidades do Ceará (0,13% - 0,17%) e com o obtido por ANDERSON ⁽¹⁶⁾ para a goma da Papua (0,16%), porém são inferiores ao determinado para a espécie indiana ⁽¹⁸⁾ (0,45%).

TABELA 5.4 - Teores de nitrogênio e proteína nas gomas do cajueiro obtido por vários métodos

Gomas	N (%) *	Proteínas (%) * *
I	0,18 ± 0,05	1,1 ± 0,2
II	0,19 ± 0,02	1,2 ± 0,1
III	0,17 ± 0,05	1,1 ± 0,2

* corrigido umidade

a: % Proteína = % N x 6,25 ⁽¹⁷⁾

O teor de proteína para as gomas do cajueiro isoladas (tabela 5.4) foi calculado através do percentual de

nitrogênio multiplicado pelo fator de 6,25, como é geralmente utilizado. Comparando os dados da tabela observamos que os teores de proteína são similares para todas as amostras. Esperávamos um teor de proteína maior para a goma II, que foi liofilizada, do que para as gomas II e III. Na diálise e liofilização (método I) não haveria possibilidade de eliminação das proteínas. Nos métodos II e III, no entanto, parte das proteínas poderia ter permanecido em solução quando as gomas foram coaguladas com etanol. A similaridade dos valores indica também, que o %N refere-se somente a proteína (composto macromolecular), visto que compostos nitrogenados de baixo peso molecular teriam sido eliminados no processo de diálise. Esta similaridade pode sugerir a existência de proteínas agregadas ao polissacarídeo, como acontece para a goma arábica que é um complexo arabinogalactano proteína (AGP) <24>.

Os valores obtidos para as nossas amostras são menores do que o determinado para a espécie indiana (2,8%), mas similares ao da espécie papuana (1%), determinados por ANDERSON <18> através de $\%N \times 6,25$.

MARQUES <15> utilizou o método de BRADFORD <25> para determinar diretamente o teor em proteínas de várias amostras de gomas de caueiros do Ceará. Encontrou valores que variam de 0,34% a 0,66%, dependendo da origem da goma. Estes valores são inferiores aos obtidos no presente estudo (tabela 5.4).

Existe alguma contravérsia quanto ao método mais adequado para determinar proteína em amostras oriundas de plantas. O método de Bradford ⁽⁴⁵⁾ tem sido mostrado como superior a outros (Lowry e biureto), por estar sujeito a menor interferência de fenóis ⁽⁴⁶⁾. No entanto, MARKS et alli ⁽⁴⁷⁾ consideram que este método não é apropriado para medir proteína em amostras secas de plantas. Através dele apenas as proteínas solúveis são medidas, e elas não são quantitativamente extraídas destas amostras. Além disso, ele é sensível a tanino, em geral, presente neste material.

Usualmente, o teor total de proteína em amostras secas é estimado através do percentual de nitrogênio pelo método Kjeldahl ou análise elementar ⁽⁴⁸⁾. Estes métodos não distinguem, no entanto, entre nitrogênio de proteína e nitrogênio de outras substâncias (aminoácidos livres, alcalóides, compostos inorgânicos, etc). A utilização do fator de conversão (6,25) também é questionada por MARKS et alli ⁽⁴⁷⁾, que considera inexato para plantas tropicais, podendo ser uma fonte de superestimativa do total de proteína.

Apesar de todas essas considerações, MARKS et alli ⁽⁴⁷⁾ concluiu, através de inúmeras determinações de proteína por vários métodos, que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos por análise elementar e aqueles obtidos pelo método da ninidrina. Vale ressaltar que o método da ninidrina, de determinação direta de proteína, segundo o autor, é superior aos de Bradford e de Lowry. Ele é aplicado tanto a amostras secas como frescas, não

sofre interferência de fenóis e separa a determinação de proteína da de aminoácidos livres.

Podemos concluir, portanto, que apesar das restrições, o método de determinação de proteína através de análise elementar é válido. Além disso, os resultados de Anderson ⁽¹⁸⁾ (para a goma do cajueiro indiano e papuano), utilizados como comparação, foram obtidos através de análise elementar.

5.2.4- Rotação ótica

As soluções aquosas de gomas exsudadas de árvores podem desviar o plano de luz polarizada para a direita, como na goma Lannea coromandelica ⁽¹⁹⁾, ou para esquerda, como determinado para a goma da Acacia senegal ⁽¹⁷⁾ e da Terminalia sericea ⁽²⁰⁾.

TIOMNO ⁽¹⁴⁾ encontrou que as soluções aquosas da goma do Anacardium occidentale L são dextrorrotatórias. A rotação ótica obtida para as soluções das gomas isoladas I, II e III, em água, foram respectivamente: + 23,9°, + 23,5° e +22,7°. Estes valores estão na mesma faixa do obtido por ANDERSON ⁽¹⁸⁾ para as gomas da Índia (+24,2°) e da Papua (+23,6°), mas são superiores ao obtido por BOSE & BISWAS ⁽¹⁶⁾ para a espécime indiana (+18,03°).

5.2.5- Análise Termogravimétrica

Várias curvas termogravimétricas das gomas de cajueiro isoladas pelos métodos I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF) foram obtidas. As curvas apresentadas na figura 5.1

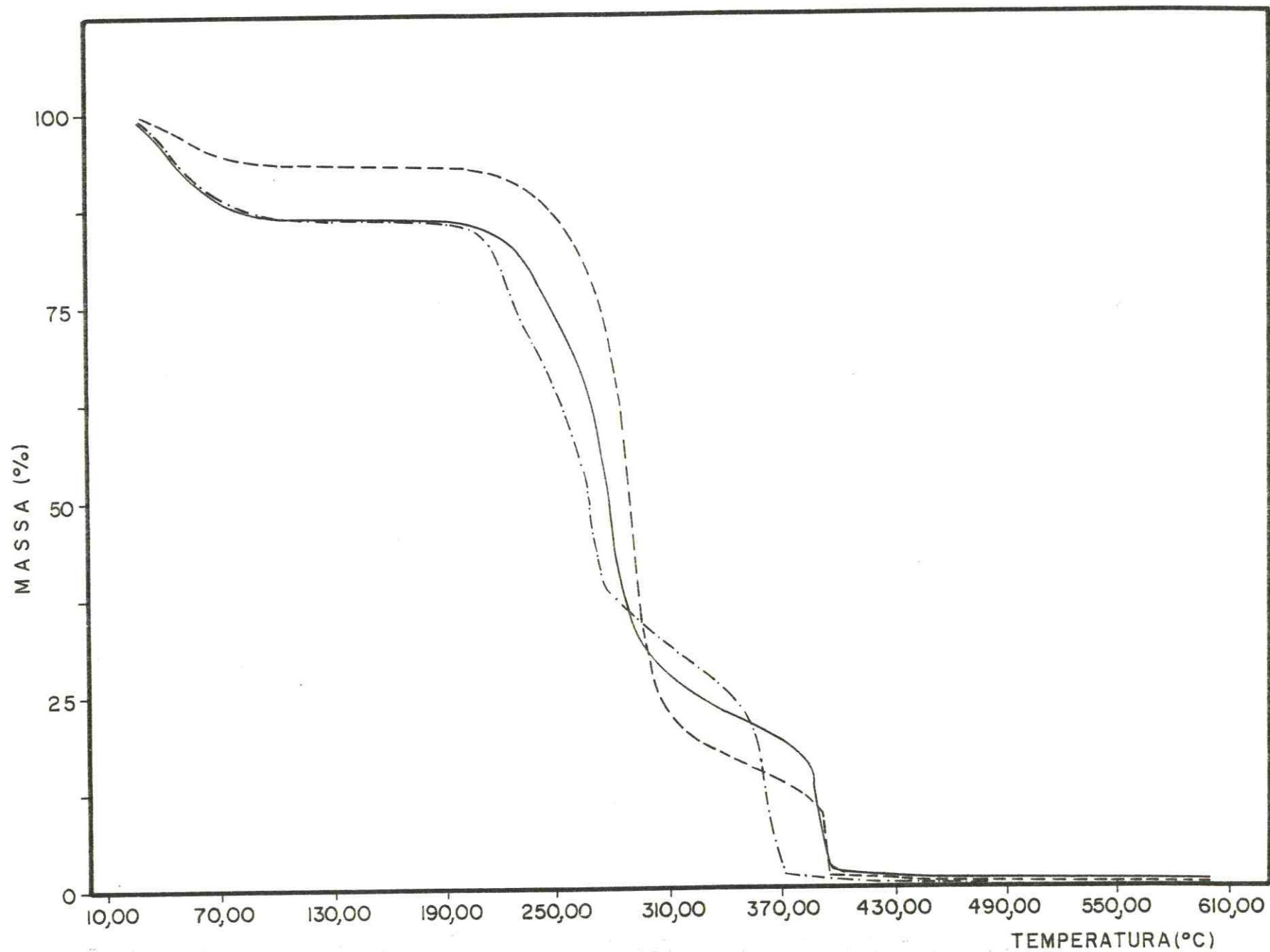


FIGURA 5.1 - Curvas termogravimétricas das gomas isoladas por vários métodos em ar. método I (—), método II (----), método III (-·-·-·-)

mostram o comportamento médio das curvas obtidas. Observa-se que a termodecomposição de todas as amostras ocorre em 3 etapas básicas e que as amostras são estáveis termicamente até 200°C. A perda de água ocorre na 1ª etapa do processo até aproximadamente 130°C. Devido à complexidade da estrutura do polissacarídeo, torna-se difícil analisar as etapas intermediárias do processo de termodecomposição (2ª e 3ª etapas). Entre 500°C e 550°C completa-se o processo, obtendo-se um pequeno resíduo (cinzas).

Utilizando as curvas termo gravimétricas foram feitas tentativas de determinação do teor de umidade e cinzas. Não foi possível determinar o teor de umidade devido as amostras comecarem a perder peso, inexplicavelmente, antes do aquecimento. Existe também uma grande variação entre as muitas determinações do percentual de umidade de uma mesma amostra, o que indica uma possível microheterogeneidade da goma isolada. Esta microheterogeneidade torna-se mais perceptível devido à pequena massa utilizada (2 - 10mg).

5.2.6- Cinzas

As cinzas, numa faixa de temperatura entre 500°C e 700°C, consistem de óxidos e carbonatos dos cátions presentes, provavelmente: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 e MgO . Os teores de cinzas, obtidos pela queima das amostras em mufla e por termo gravimetria, são encontrados na tabela 5.5.

TABELA 5.5 - Teor de cinzas das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos

Gomas	Cinzas (%) ^a		
	Muflo (700°C)	Termogravimetria (500°C)	Média ^a
I	0,66 ± 0,01	0,67 ± 0,02	0,67
II	0,62 ± 0,06	0,63 ± 0,08	0,63
III	0,62 ± 0,11	0,73 ± 0,15	0,68

* corrigido umidade

a média entre os métodos

Os valores obtidos por ambos os métodos são compatíveis, porém inferiores aos limites observados para a maioria das gomas exsudada de árvore (1,1% a 4,2%) (18, 22, 21 e 22). Existem, no entanto, exceções como no caso da goma da *Terminalia superba*, que possui um teor de cinzas de 0,6% (22) e da goma caraia, que varia entre 6,8% e 7,0%, dependendo da origem da goma (21). Amostras de gomas que foram eletrodialisadas no processo de purificação possuem também um teor de cinza bem inferior aos observados anteriormente (0,01% - 0,4%) (22, 24 e 21). O teor de cinzas deve estar associado ao teor de resíduos ácidos na forma de sal. Esta associação será comentada no item seguinte (5.2.7).

5.2.7- Teor de ácidos urônicos

Na determinação quantitativa dos grupamentos carboxílicos dos ácidos glicurônicos presentes na goma, usamos

a titulação condutométrica, como utilizado por CASU & GENNARO (30) e PAL & BHATACHRYA (31).

Os ácidos urônicos nas gomas podem estar na forma ácida e na forma salina, cujos percentuais foram determinados através de titulação com NaOH e HCl, respectivamente.

A figura 5.2 mostra a titulação com base forte da forma ácida dos grupamentos carboxílicos das gomas isoladas pelos métodos I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF). A curva da goma I é ascendente e não apresenta ponto de inflexão, o que indica a ausência de grupamentos carboxílicos na forma ácida. As curvas das gomas II e III são típicas de titulações de ácido fraco com base forte (20-22). Logo após as primeiras adições de NaOH, a condutância diminui, pois há substituição dos íons H^+ (grande mobilidade), provenientes da dissociação do ácido, por íons Na^+ (menor mobilidade). A medida que vai ocorrendo a formação do sal, a ionização do ácido vai sendo reprimida pelo efeito do íon comum, o que provoca o encurvamento da reta. Este encurvamento depende da constante de dissociação do ácido e da sua concentração. Como o ácido glicurônico é um ácido fraco (pK_a 3,23)(100) e a concentração de ácidos na solução é baixa ($10^{-5}M$), o efeito é pequeno. A partir daí forma-se uma reta ascendente devido à ionização do ácido e concomitante neutralização. Quando a neutralização é completada a reta torna-se mais inclinada, devido à contribuição dos íons OH^- adicionados em excesso.

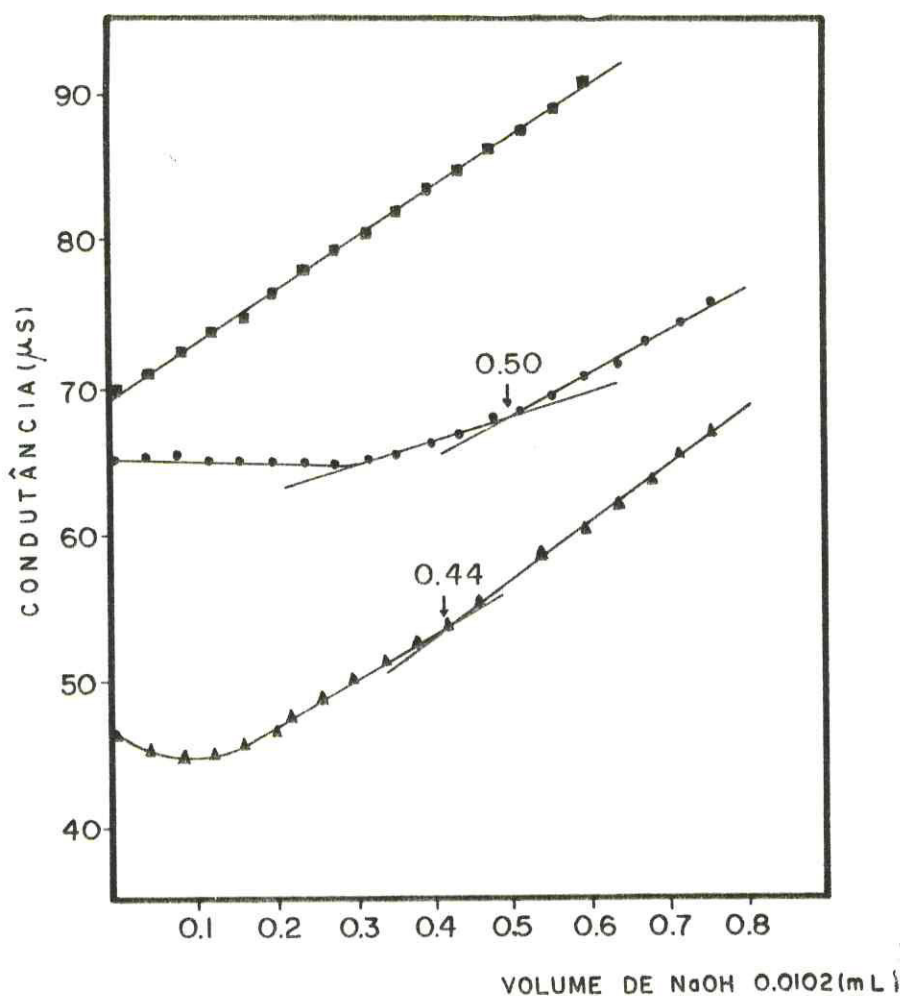


FIGURA 5.2 - Curvas de titulações condutométricas de amostras da goma do *Anacardium occidentale* L. com NaOH: (■) goma método I, 0,085g; (▲), goma método II, 0,1039g; (●) goma método III, 0,1685g.

A figura 5.3 retrata a titulação direta com HCl dos grupamentos carboxílicos na forma salina. A troca dos íons metálicos presentes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) por prótons e a introdução dos íons Cl^- causa um aumento na condutância das soluções. A inclinação da curva aumenta quando todos os íons metálicos dos grupamentos carboxílicos são trocados por prótons, que possuem maior mobilidade.

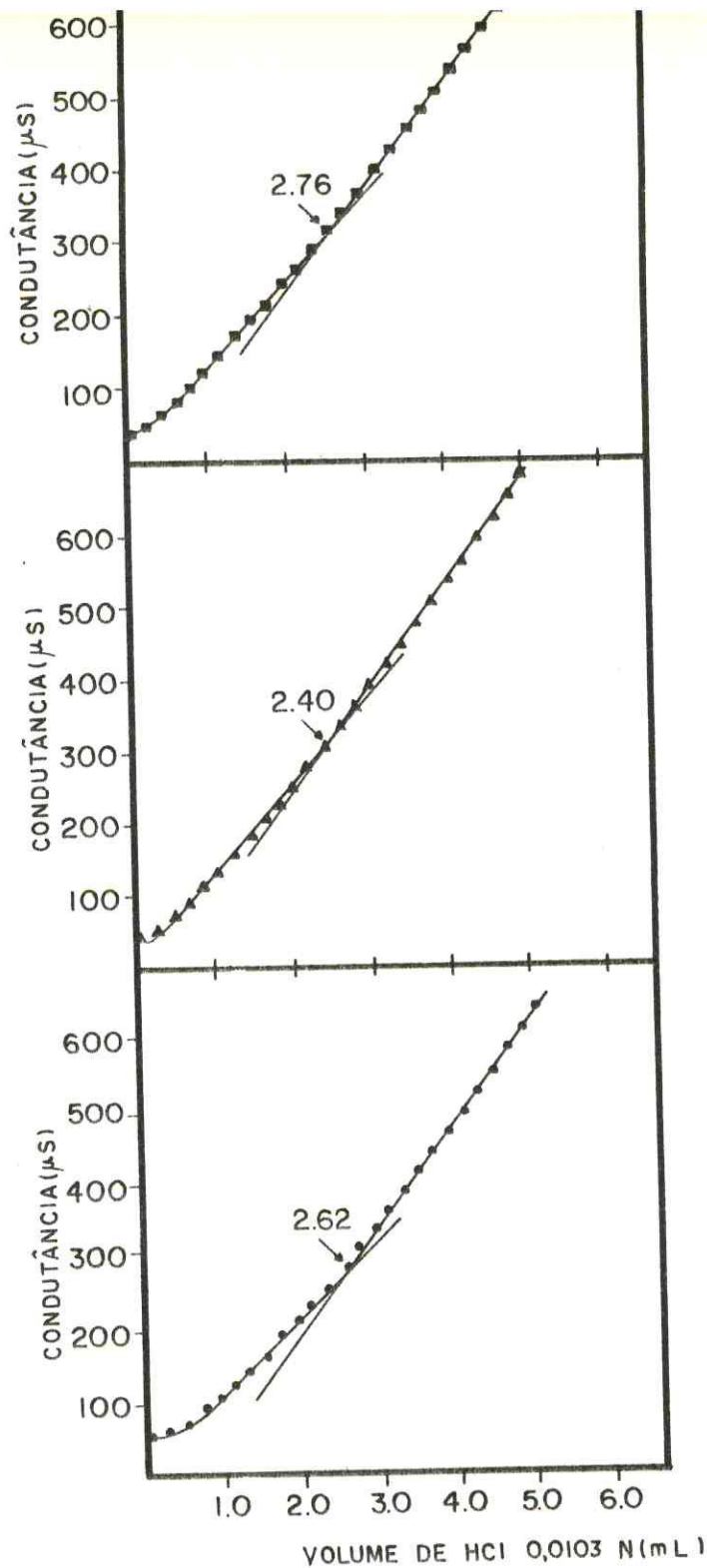


FIGURA 5.3 - Curvas condutométricas de amostras da goma do *Anacardium occidentale* L com HCl: (■), goma método I, 0,0884g; (▲), goma método II, 0,0903g; (●), goma método III, 0,0933 g.

Na determinação direta do percentual total de grupamentos carboxílicos, utilizamos o método descrito por PAL & BHATTACHARYYA (31). As soluções foram eluídas em uma coluna de troca iônica (amberlite IR 120H+) e tituladas com NaOH, (figura 5.4). Ocorre o mesmo tipo de encurvamento observado para as curvas de titulação com NaOH, citado anteriormente, só que mais acentuado, devido a concentração do ácido nas soluções ser maior ($10^{-3}M$).

Os pontos de equivalência, para cada curva, foram obtidos pela extrapolação das retas. Para o cálculo dos percentuais dos grupamentos carboxílicos, apresentados na tabela 5.6, utilizou-se o peso molecular do ácido glicurônico (194), componente principal dos constituintes ácidos da goma dos cajueiros indiano e papuano (18).

TABELA 5.6 - Percentual de grupamentos carboxílicos das gomas de cajueiro isoladas por vários métodos

Gomas	Ácidos Glicurônicos (%) *			
	Forma salina	Forma ácida		Total por titulação direta
I	6,3	0,0	6,3	6,3
II	5,4	0,8	6,2	6,4
III	5,6	0,6	6,2	6,1

* corrigido umidade

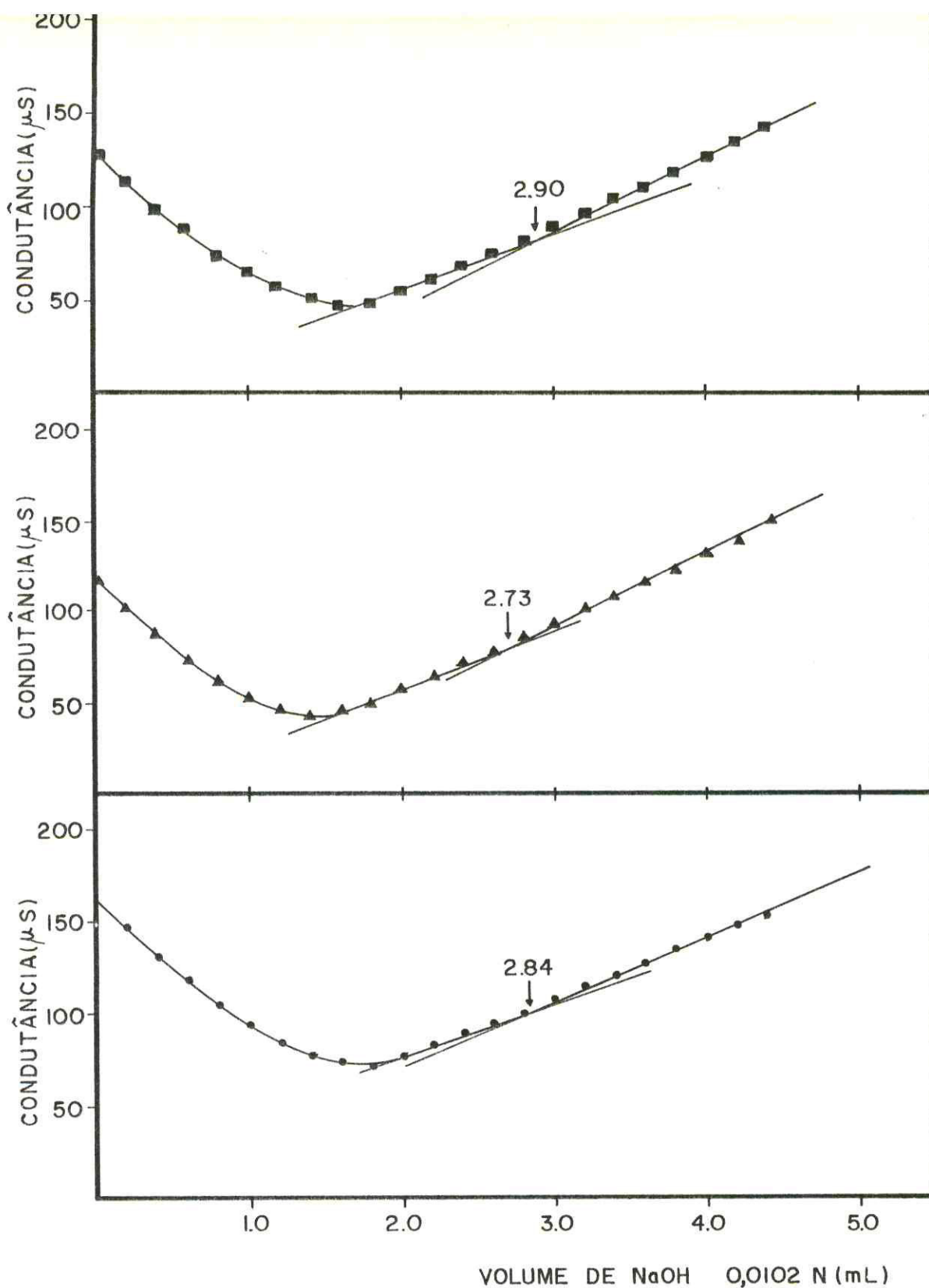


FIGURA 5.4 - Curvas de titulação condutométricas de soluções de goma passadas na resina trocadora de cátions, com NaOH : (■), goma método I, 0,0918g; (▲), goma método II, 0,0857g; (●), goma método III, 0,0919 g.

A goma I (Rinaudo) apresenta todos os grupamentos na forma salina, enquanto que as gomas II e III apresentam grupamentos carboxílicos na forma ácida e na forma salina. O somatório destes percentuais, é comparável aos resultados obtidos pela titulação direta.

O teor de ácidos urônicos das gomas isoladas do cajueiro do Nordeste do Brasil é similar ao obtido por ANDERSON⁽¹⁰⁾ para as espécimes da Índia (6,2%) e da Papua (5,7%), mas inferior a de várias outras gomas de exsudatos, como por exemplo, as gomas da Acacia senegal (16,7%) ⁽⁷⁴⁾, da Terminalia sericea (10,9%) e Terminalia superba (10,6%) ⁽⁹²⁾ e da Lannea humilis (10,0%) ⁽⁹¹⁾.

Considerando que o teor de cinzas está associado ao teor de cátions, que por sua vez é dependente do percentual de ácido, tentamos obter uma relação entre eles utilizando dados da literatura. A figura 5.5 mostra a relação entre o percentual de grupamentos ácidos e o teor de cinzas. Como esperado, o teor de cinzas é diretamente proporcional ao teor de ácidos nas gomas de exsudatos de árvores. Algumas poucas exceções foram observadas, como para a goma da Terminalia superba ⁽⁹²⁾, onde o teor de cinzas (0,6%) é bem menor do que o esperado (2,3%). As gomas do cajueiro isoladas pelos métodos I, II e III, também estão abaixo do esperado pela relação proposta, se enquadrariam portanto nas exceções.

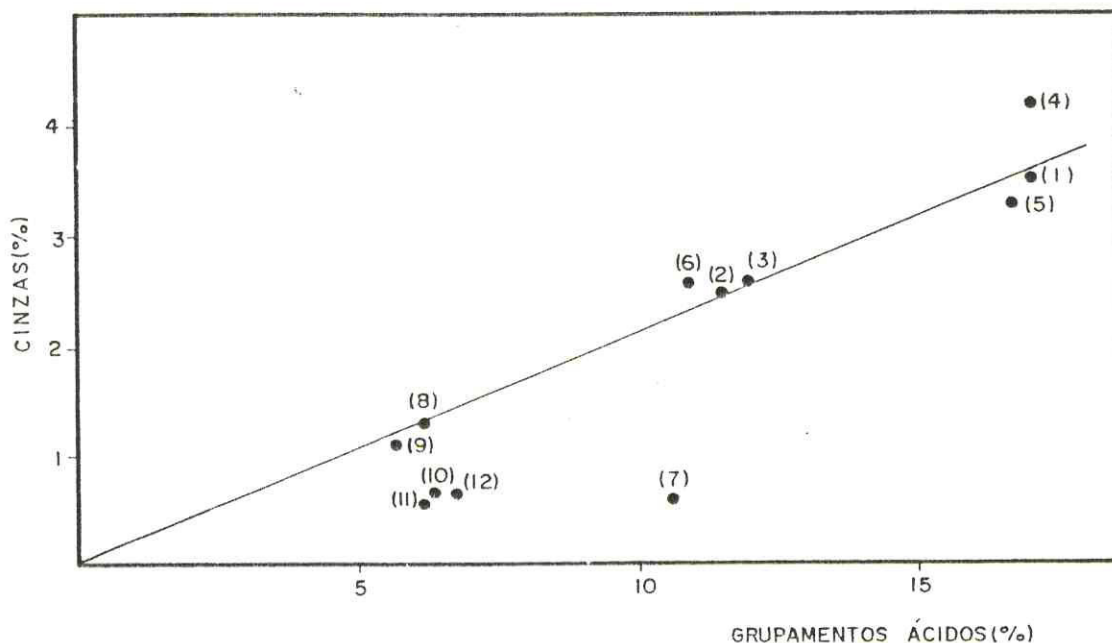


FIGURA 5.5 - Relação entre o percentual de grupamentos ácidos e o teor de cinzas. (1) goma da L. coromandelia (2) goma da L. humilis A^{<1>}; (3), goma da L. humilis B (4), goma da L. schimperi^{<1>}; (5), goma A. senegal^{<2>}; (6), goma da T. sericea^{<2>}; (7), goma da T. superba; (8), goma do cajueiro da Índia^{<18>}; (9), goma do cajueiro da Papua^{<18>}; (10), (11) e (12) gomas do cajueiro do Nordeste isoladas através dos métodos I, II e III, respectivamente.

5.2.8- Análise Cromatográfica

Os monossacarídeos obtidos a partir da reação de hidrólise foram identificados através da cromatografia do hidrolisado em placas de sílica suportadas em alumíneas e eluídos em álcool isopropílico, acetato de etila e água. Foram caracterizados pelas manchas individuais, comparadas com os Rfs correspondentes aos padrões: galactose (Rf = 0,53),

arabinose (Rf = 0,66), glicose (Rf = 0,61), ramnose (Rf = 0,88) e xilose (Rf = 0,83).

Detectou-se nas gomas isoladas pelos três métodos os seguintes monossacarídeos: galactose, arabinose, ramnose e glicose, que são os constituintes em maior proporção encontrados nas gomas de cajueiro da Índia e da Papua (90%), como mostrado na tabela 5.7.

TABELA 5.7 - Principais constituintes da goma do cajueiro

Acúcares	Gomas do Nordeste			Goma da Índia ^(1,2) (%)	Goma da Papua ^(1,2) (%)
	I	II	III		
Galactose	P	P	P	61	63
Arabinose	P	P	P	14	15
Ramnose	P	P	P	7	7
Glicose	P	P	P	8	9
Manose	N	N	N	2	1
Xilose	N	N	N	2	N

P - presente

N - não detectada

Foram feitas tentativas de obtenção do teor de cada açúcar presente através da cromatografia líquida de alta

pressão (HPLC). Entretanto, nas colunas utilizadas (Sugar e ODS), o tempo de retenção dos vários monossacarídeos foi muito próximo, não tendo sido possível separá-los.

5.2.9- Teor de Cátions

As gomas exsudadas de árvores são, em geral, constituídas de um polissacarídeo ácido complexo na forma de sal. Com a finalidade de verificar o teor de cátions presentes nas gomas do cajueiro, TIOMND⁽¹⁴⁾ analisou suas cinzas através de análise espectrofotométrica e detectou a presença de K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , além de traços de Na^+ e Mn^{2+} . O teor de cátions presentes nas gomas isoladas pelo método I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF) encontra-se na tabela 5.8.

TABELA 5.8 - Teor de cátions presentes na goma do cajueiro isoladas por vários métodos

Gomas	Teor de cátions (%) *						
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Total
I	0,07	0,04	0,26	0,54	traços	traços	0,91
II	0,03	0,02	0,35	0,54	traços	traços	0,94
III	0,37	0,06	0,07	0,03	traços	traços	0,53

* corrigido umidade

Podemos observar que para as gomas I e II (mesma origem), o percentual total de cátions é bastante

semelhante (0,91% e 0,94%, respectivamente), existindo uma predominância de Mg^{2+} . Se comparada com as gomas do Ceará (I e II) a goma da Paraíba (III) possui um teor de cátions menor (0,53%), o que pode ser devido a origem do cajueiro (solo, adubação, etc). Como se vê o Na^+ está presente em maior proporção na goma III.

Os teores de cátions em percentual podem ser transformados em percentual de moles e comparados aos teores de grupamentos ácidos na forma salina, para as várias gomas (tabela 5.9).

A partir dos dados da tabela 5.9, podemos tentar deduzir a estequiometria do complexo $M^{z+}:COO^-$ formado. Observa-se que o total moles dos cátions da goma I é similar ao total de moles de carboxilatos. Isto sugere que os cátions estão ligados ao COO^- na proporção 1:1, mesmo aqueles divalentes. O mesmo comportamento é observado para a goma II. Na goma isolada pelo método III podemos constatar que o valor total de cargas x moles é muito mais próximo ao número de moles dos grupamentos carboxilatos do que o total de moles dos cátions. Isto pode indicar que os íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) formam complexos na proporção COO^-/M^{z+} de 2:1. Os íons metálicos podem estar ligados a carboxilato de uma mesma cadeia ou de cadeias diferentes formando ligações cruzadas.

TABELA 5.9 - Relação entre o total de moles de cátions e o total de moles de grupamentos ácidos.

	Goma		
	I	II	III
Total de moles de cátions em 100g de goma	0.033±0,002	0.034±0,003	0,020±0.0028
Total de moles de cátions x cargas em 100g de goma	0.062±0,002	0.065±0.006	0,032±0.002
Total de moles de COO ⁻ em 100 g de goma	0.032	0.028	0.029

5.2.10- Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ das gomas do cajueiro do Nordeste obtidas pelos métodos I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LIF) foi determinada através de curvas η_{esp}/C versus c (concentração da goma) quando c tende a zero (figura 5.6). As concentrações das soluções foram corrigidas levando-se em consideração o teor de umidade das gomas.

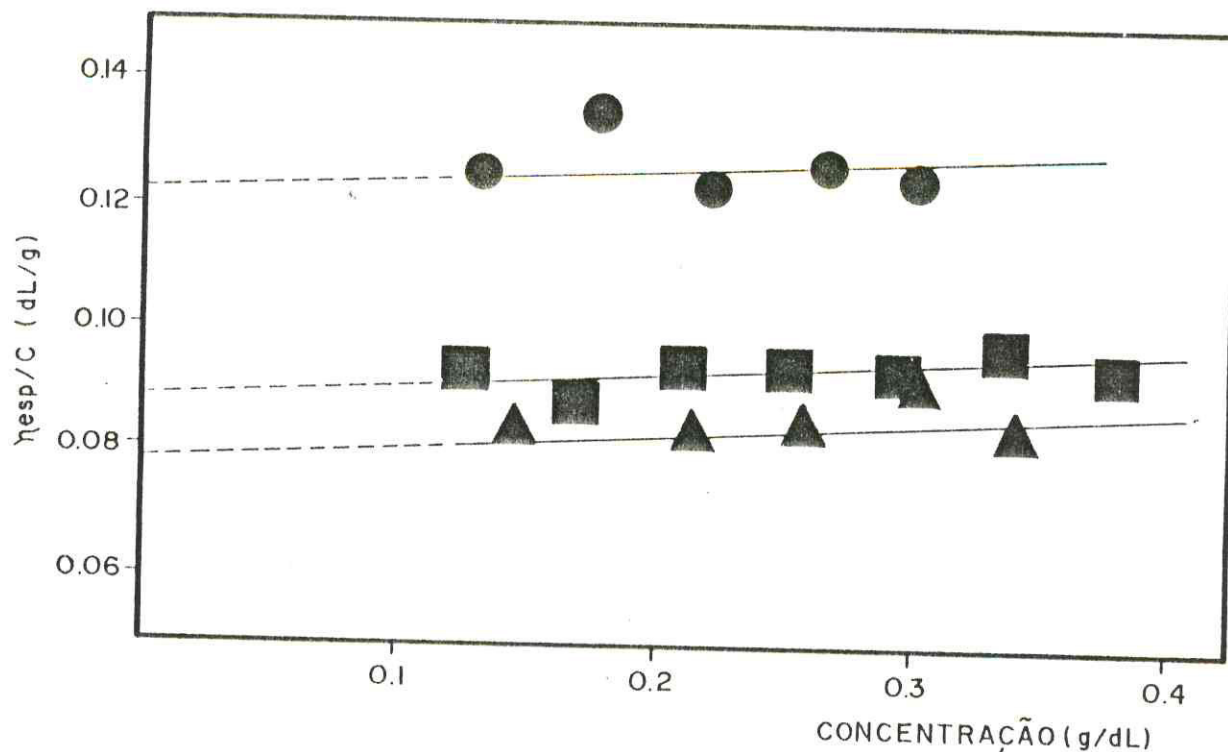


FIGURA 5.6 - Curvas η_{sp}/c versus c de soluções de goma de cajueiro em presença de NaCl 1M: (●), goma I; (▲), goma II; (■), goma III.

A viscosidade intrínseca de polieletrólitos, em geral, é determinada em presença de sal. Observa-se que, em ausência de sal, as curvas η_{sp}/c versus c não são lineares. Variando-se a concentração da solução, altera-se não só a concentração do polieletrólito e a interação entre as macromoléculas, como acontece com polímeros neutros. Como a concentração do contra íon também varia, a própria forma do polímero é modificada quando o sistema é diluído. Adicionando-se sal, aumenta-se o efeito de blindagem da carga do poli-íon, e as cadeias são compactadas. Mantida a concentração deste

sal, apenas a interação entre as macromoléculas diminuirá, quando a solução do polieletrólito for diluída. Neste caso a curva η_{esp}/c versus c passa a ser uma reta e a viscosidade intrínseca pode ser então obtida.

As viscosidades intrínsecas das gomas I (Rinaudo), II (Anderson) e III (LTF) são respectivamente: 8,8, 7,8 e 12,2 mL/g. Os valores estimados para as gomas I e II são compatíveis com aqueles publicados por Anderson (18) para a espécie indiana (6,3 mL/g) e papuana (9,4 mL/g).

Algumas hipóteses explicariam o valor superior encontrado para a goma III: um menor grau de ramificação, uma maior massa molecular média ou presença de agregados. O menor grau de ramificação e a massa molecular média poderiam ser decorrentes da origem diferente da goma III (Paraíba). Uma outra explicação para a maior massa molecular média seria o fracionamento da goma devido ao maior número de coagulações utilizadas neste processo de isolamento. Os agregados podem ter sido formados durante o isolamento do material através de pontes de hidrogênio ou de ligações cruzadas entre as cadeias do polissacarídeo. Nestas ligações cruzadas haveria participação dos cátions metálicos, como explicado no item 5.2.9.

A maior turbidez observada nas soluções da goma III, seu menor teor de umidade e a relação $\text{COO}^-/\text{M}^{2+}$ (2:1) reforçam a hipótese da existência de agregados entre as cadeias da goma.

5.2.11- Comparação Final

A tabela 5.10 mostra um resumo de todos os dados analíticos utilizados para o estudo comparativo entre os métodos de isolamentos da goma do cajueiro do Nordeste. Incluiu-se, nesta tabela, também os resultados da espécie da Índia e da Papua.

A escolha do método de isolamento mais adequado para o estudo acadêmico foi baseada em: pureza do material, rendimento, solubilidade em H_2O e homogeneidade química. Como indicativo de pureza foram considerados a cor da goma e os teores de cinza e proteína. A homogeneidade química foi associada à existência de todos os grupamentos carboxílicos em uma única forma, isto é, ou na forma ácida ou na forma salina. A tabela 5.11 mostra as vantagens e desvantagens de cada método de isolamento.

TABELA 5.10 - Comparação entre as propriedades da goma do cajueiro do Nordeste isoladas por vários métodos e as das gomas indiana e papuana

	Goma do Nordeste do Brasil			Goma da Índia	Goma da Papua
	Método I (Rinaudo)	Método II (Anderson)	Método III (LTF)		
Cor do sólido	branca	branca	branca	-	-
Aspecto do sólido	pó	flocos	po	-	-
Aspecto da solução	limpida	limpida	turva	-	-
Dissolução em H ₂ O	intermediária	rápida	lenta		
Rendimento	78%	50%	75%	80%	80%
Estabilidade térmica	200 °C	200 °C	200 °C	-	-
Umidade (%)	16,3	14,2	12,0	9,5	7,9
Cinzas (%)	0,67	0,63	0,68	1,3	1,1
Nitrogênio (%)	0,18	0,19	0,17	0,45	0,16
Proteína (%) (Nx6,25)	1,1	1,2	1,1	2,6	1,0
[η] em H ₂ O	+ 23,9 ^o	+ 23,5 ^o	+ 22,7 ^o	+ 24,2 ^o	+ 23,6 ^o
[α] NaCl 1M (mL/g)	8,8	7,8	12,2	6,3	9,3
Composição dos açúcares (%)					
galactose	P	P	P	61	63
arabinose	P	P	P	14	15
ramnose	P	P	P	7	7
xilose	N	N	N	2	N
manose	N	N	N	2	1
glicose	P	P	P	8	9

continua

TABELA 5.10 - Continuação

	Goma do Nordeste do Brasil			Goma da Índia	Goma da Papua
	Método I (Rinaudo)	Método II (Anderson)	Método III (LTF)		
Ácidos glicurônicos(%) [*]					
forma salina	6,3	5,4	5,6	-	-
forma ácida	0,00	0,8	0,6	-	-
Total(%) Titul. direta [*]	6,3	6,2	6,2	6,2	5,7
Teor de cátions (%) [*]					
Ca ²⁺	0,26	0,35	0,07	-	-
Mg ²⁺	0,54	0,54	0,03	-	-
Na ⁺	0,07	0,03	0,37	-	-
K ⁺	0,04	0,02	0,06	-	-
Mn ²⁺	traços	traços	traços	-	-
Fe ³⁺	traços	traços	traços	-	-
[*] corrigido umidade				P - presente	
- dados não disponíveis				N - não detectado	

TABELA 5.11 - Vantagens e desvantagens de cada método de isolamento

	Método I (Rinaudo)	Método II (Anderson)	Método III (LTF)
Pureza			
Cor	+	+	+
Cinzas	+	+	+
Proteínas	+	+	+
Rendimento	+	-	+
Solubilidade	+	+	-
Homoqeneidade química	+	-	-
Vantagens	+		
Desvantagens	-		

Verifica-se que a goma isolada pelo método I (Rinaudo) possui maiores vantagens do que as demais e por isto este método foi considerado o mais apropriado ao estudo acadêmico. Para fins industriais outros fatores, como o custo, terão que ser levados em conta.

5.3- Caracterização Estrutural da Goma Isolada pelo Método I

ANDERSON & BELL (19) fizeram uma análise estrutural da goma do cajueiro da Índia através de um estudo

No presente trabalho utilizamos métodos físicos (IV e ^{13}C -RMN) para caracterização da goma do caieiro.

5.3.1- Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho de polissacarídeos é utilizada para a determinação de grupamentos característicos e também como um teste rápido para o estabelecimento do fim de uma reação, por exemplo: metilação e acetilação⁽³⁷⁾.

A análise das bandas no infravermelho de polissacarídeos é dificultada pela complexidade das moléculas. Segundo ZHBANKOV⁽¹⁰²⁾ esta dificuldade de interpretação deve-se ao grande número de interações inter e intra moleculares e ao elevado comprimento da cadeia. STEPANOV et alli⁽¹⁰³⁾ confirmaram que as bandas estreitas de mono e dissacarídeos tornam-se difusas para os polissacarídeos.

Alguns trabalhos sobre espectroscopia no infravermelho de polissacarídeos que possuem grupamentos carboxílicos já foram publicados. JAYME & TID⁽¹⁰⁴⁾ compararam o espectro da carboximetilcelulose com o do seu sal de sódio na região de 1300cm^{-1} a 1800cm^{-1} . O espectro da carboximetilcelulose mostra duas bandas nesta região, especificamente em 1730cm^{-1} e 1600cm^{-1} , enquanto que seu sal de sódio apresenta bandas em 1600cm^{-1} e 1380cm^{-1} . Resultado similar foi publicado por SCHWARTZ & KIENZEL⁽¹⁰⁵⁾, que atribuíram as bandas, por eles determinadas em 1600cm^{-1} e

1370 cm^{-1} , às vibrações do grupamento R - COO $^-$. As absorções do ácido algínico foram também comparadas com as do seu sal de sódio. O ácido algínico absorve em 1730 cm^{-1} , que corresponde a vibração da carbonila do ácido carboxílico. No alginato de sódio a banda em 1730 cm^{-1} desaparece e surgem duas novas bandas, em 1600 cm^{-1} e 1408 cm^{-1} .

ROSIK *et alii*⁽¹⁰⁶⁾ analisaram o espectro do polissacarídeo da "peach - gum" na região de 1600 - 1800 cm^{-1} . O referido trabalho apresenta o espectro do ácido D-glicurônico com banda de absorção característica em 1720 cm^{-1} , enquanto que seu sal de cálcio absorve em 1615 cm^{-1} . Com estes dados os autores fazem a atribuição das bandas para a "peach - gum". Esta goma apresenta uma forte absorção em 1625 cm^{-1} , atribuída ao seu sal e uma banda fraca em 1740 cm^{-1} , atribuída à vibração da carbonila do ácido carboxílico presente.

NAKANISHI & SOLOMON⁽¹⁰⁷⁾ atribuem uma absorção forte em 1760 cm^{-1} à vibração da carbonila de ácido carboxílico. Quando o ácido carboxílico é ionizado esta banda desaparece e surge (ou são intensificadas) duas outras, atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo -COO $^-$ e centradas, respectivamente, em 1600 - 1550 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . O deslocamento para frequências mais baixas do $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ pode ser explicado pela maior possibilidade de ressonância da ligação -COO $^-$ ($-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow -\text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{=O} \end{array}$) quando o H é substituído pelos íons metálicos, o que provoca uma diminuição do seu caráter de dupla ligação.

Para SILVERSTEIN et alli⁽¹⁰⁸⁾, o íon carboxilato dá origem a duas bandas, um das quais é intensa e provém da vibração assimétrica ($1650 - 1550\text{cm}^{-1}$) e a outra mais fraca, resultante da vibração simétrica (1400cm^{-1}).

A tabela 5.12 mostra as absorções características na região do I.V. dos grupamentos carboxílicos e carboxilatos de polissacarídeos. Podemos verificar pequenas variações entre os valores observados na tabela e aqueles descritos por NAKANISHI & SOLOMON⁽¹⁰⁷⁾ e por SILVERSTEIN et alli⁽¹⁰⁸⁾ para as vibrações simétricas e assimétricas do grupamento carboxilato. Nos polissacarídeos a vibração de estiramento da carbonila do ácido carboxílico ocorre entre $1720 - 1740\text{cm}^{-1}$, a vibração assimétrica do grupamento carboxilato que aparece na região entre 1600 e 1615cm^{-1} , enquanto que a vibração simétrica absorve entre 1408 e 1420cm^{-1} .

O espectro na região do infravermelho da goma do Anacardium occidentale L., isolada pelo método I, é apresentado na figura 5.8. Uma atribuição dos picos mais intensos desta goma é apresentada na tabela 5.13. Nela estão incluídas as frequências da goma do cajueiro indiano obtido por BOSE & BISWAS⁽¹⁷⁾.

TABELA 5.12 - Absorção no infravermelho dos grupamentos carboxílicos de polissacarídeo

Polissacarídeo	Vibração de estiramento da carbonila em ácido carboxílico (cm^{-1})	Vibração de estiramento do ânion carboxilato		Ref.
		ν_{ass} (cm^{-1})	ν_{s} (cm^{-1})	
Carboximetilcelulose	1730	1600	-	104
Carboximetilcelulose - Na	-	1600	1420	109
Carboximetil guar	-	1600	1420	109
Goma árabica	-	1615	1420	109
Goma tragacanth	1740	1610	-	109
"Peach - gum"	1720	1615	-	106
Alginato de sódio	-	1600	1408	105

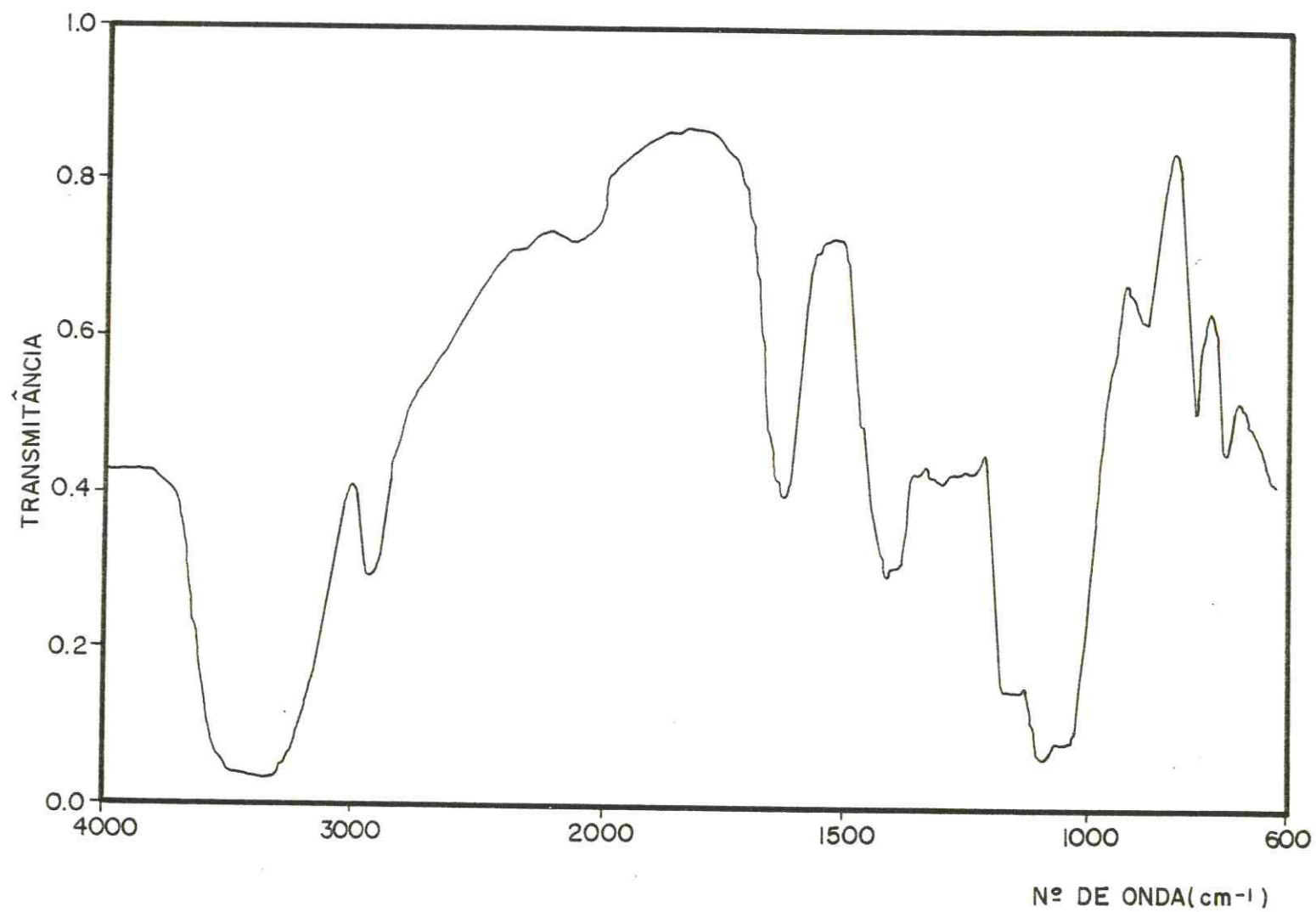


FIGURA 5.8 - Espectro no I.V da goma do *Anacardium occidentale* L. do Ceará em pastilhas de KBr

TABELA 5.13 - Atribuição das principais bandas no espectro de infravermelho da goma do cajueiro.

Nº de onda (cm^{-1})		atribuições
Goma isolada I	Goma indiana (17)	
3400	3333	ν O - H
2940	2857	ν C - H
-	1724	ν COOH
1630	1613	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
1410	-	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$
1150	-	ν C-O éter
1090	1063	ν C-O álcool secundário
1050	1043	ν C-O álcool primário

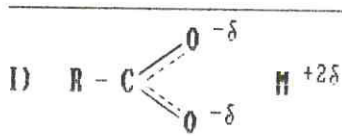
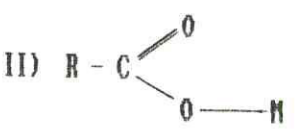
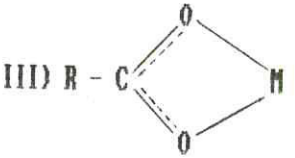
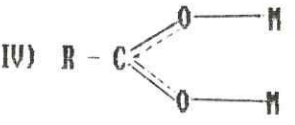
Na goma do cajueiro isolada pelo método I podemos observar que todos os grupamentos carboxílicos estão na forma de carboxilato, visto que a banda de absorção da carbonila do ácido não aparece no espectro. Este resultado é compatível com o obtido pela titulação condutométrica. Já a goma do cajueiro da espécime indiana apresenta grupamentos na forma ácida e na forma de sal, devido à presença de bandas em 1724 e 1613cm^{-1} .

É possível, em alguns casos, decidir sobre a estrutura do complexo formado envolvendo grupamento

carboxilato, observando especialmente as vibrações de estiramento (assimétrica e simétrica).

Utilizando os ácidos monocarboxílicos como base, os complexos envolvendo carboxilatos podem ser divididos em quatro tipos principais, de acordo com o tipo de interação com o metal. São eles: iônico, monodentado, bidentado - quelato e bidentado - ponte⁽¹¹⁰⁾. A tabela 5.14 apresenta estes tipos de interação e o correspondente deslocamento nas vibrações do COO⁻ com relação às vibrações do íon livre.

TABELA 5.14 - Efeito da interação metal carboxilato sobre as frequências de estiramento do COO⁻ ⁽¹¹⁰⁾.

Estrutura	Tipo de Interação	deslocamento	
		ν_{ASS}	ν_s
I) 	iônica	nenhum	nenhum
II) 	monodentado	(+)	(-)
III) 	bidentado-quelato	desconhecido ^a	
IV) 	bidentado-ponte	(+)	(+)

a - Embora ROSS⁽¹¹⁰⁾ considere desconhecido, CATTERICK & THOMPSON⁽¹¹¹⁾ afirmam ser positivo o deslocamento.

Na estrutura I, ligação iônica, a absorção do grupo -COOM ocorre na mesma região do grupo -COO^- livre. Isto porque, tanto no caso do -COO^- como no caso do -COOM , a possibilidade de ressonância é máxima, resultando num caráter parcial de ligação simples para a ligação $\text{C} - \text{O}$.

Na estrutura monodentada (II), a ressonância é parcialmente bloqueada e, conseqüentemente, a ligação $\text{C} - \text{O}$ adquire caráter cetônico mais acentuado, o que desloca a banda de estiramento assimétrico para regiões de frequência mais alta. Assim, geralmente, se obtêm grandes diferenças entre ν_{ASS} e ν_{S} (em torno de 200 cm^{-1})⁽¹¹¹⁾.

No caso das estruturas III e IV, bidentadas, elas não devem provocar grandes variações com relação ao espectro do íon livre, embora a ligação de um átomo pesado ao oxigênio deva deslocar as bandas de estiramento do -COO^- ⁽¹¹²⁾.

A goma do cajueiro isolada pelo método I apresenta banda de estiramento assimétrico do grupamento -COO^- em 1630 cm^{-1} e o estiramento simétrico em 1410 cm^{-1} .

Devido a não possuímos os valores das frequências de estiramento simétrico e assimétrico para o íon carboxilato livre, no caso o glicuronato de Na, não foi possível atribuir o tipo de interação metal-carboxilato utilizando a variação no deslocamento de $\nu_{\text{ASS}} (\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{S}} (\text{COO}^-)$ para a goma do cajueiro.

Baseando-se no critério adotado por CATTERICK & THORNTON⁽¹¹¹⁾, verifica-se que a diferença observada na goma entre $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ é de 220cm^{-1} , a qual seria característica de uma estrutura monodentada. No entanto, cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos formam sais predominantemente iônicos, não se justificando uma estrutura monodentada.

5.3.2- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono - ^{13}C .

Através do estudo do espectro de ressonância magnética nuclear de carbono - ^{13}C da goma do *Anacardium occidentale* L. (Fig. 5.9), tentamos caracterizar os principais monossacarídeos presentes, comparando com dados da literatura.

DAFAYE & WONG⁽¹¹³⁾ publicaram o estudo de RMN - ^{13}C para a goma arábica. Os autores fizeram a caracterização dos monossacarídeos presentes (semelhantes aos da goma do cajueiro) e identificaram o tipo de ligação entre eles. O espectro da goma do cajueiro foi obtido no mesmo solvente e padrão interno empregados para a goma arábica. Apesar de a acetona ser o padrão interno utilizado para os dois espectros, o valor do deslocamento químico do padrão para a goma arábica (31,07 ppm) difere do registrado para a goma do cajueiro (29,8 ppm). Para facilitar a comparação entre os valores obtidos e os publicados (tabela 5.15) corrigiu-se os deslocamentos químicos registrados no espectro da goma do

cajeeiro, adicionando-se o valor de 1,27 ppm, que representa a diferença entre os deslocamentos químicos do padrão interno.

A tabela 5.15 apresenta os valores corrigidos das absorções de RMN - ^{13}C da goma do cajueiro, correlacionando-os com as absorções de RMN - ^{13}C das referências (113 - 115). Estes valores confirmam a presença de uma cadeia de β -D-galactose (1---)3) e glicose, ramnose, arabinose e ácido glicurônico como grupos terminais. Os monossacarídeos identificados são compatíveis com os encontrados por ANDERSON (18 - 19) para a goma do cajueiro indiano, através de estudo químico e de cromatografia.

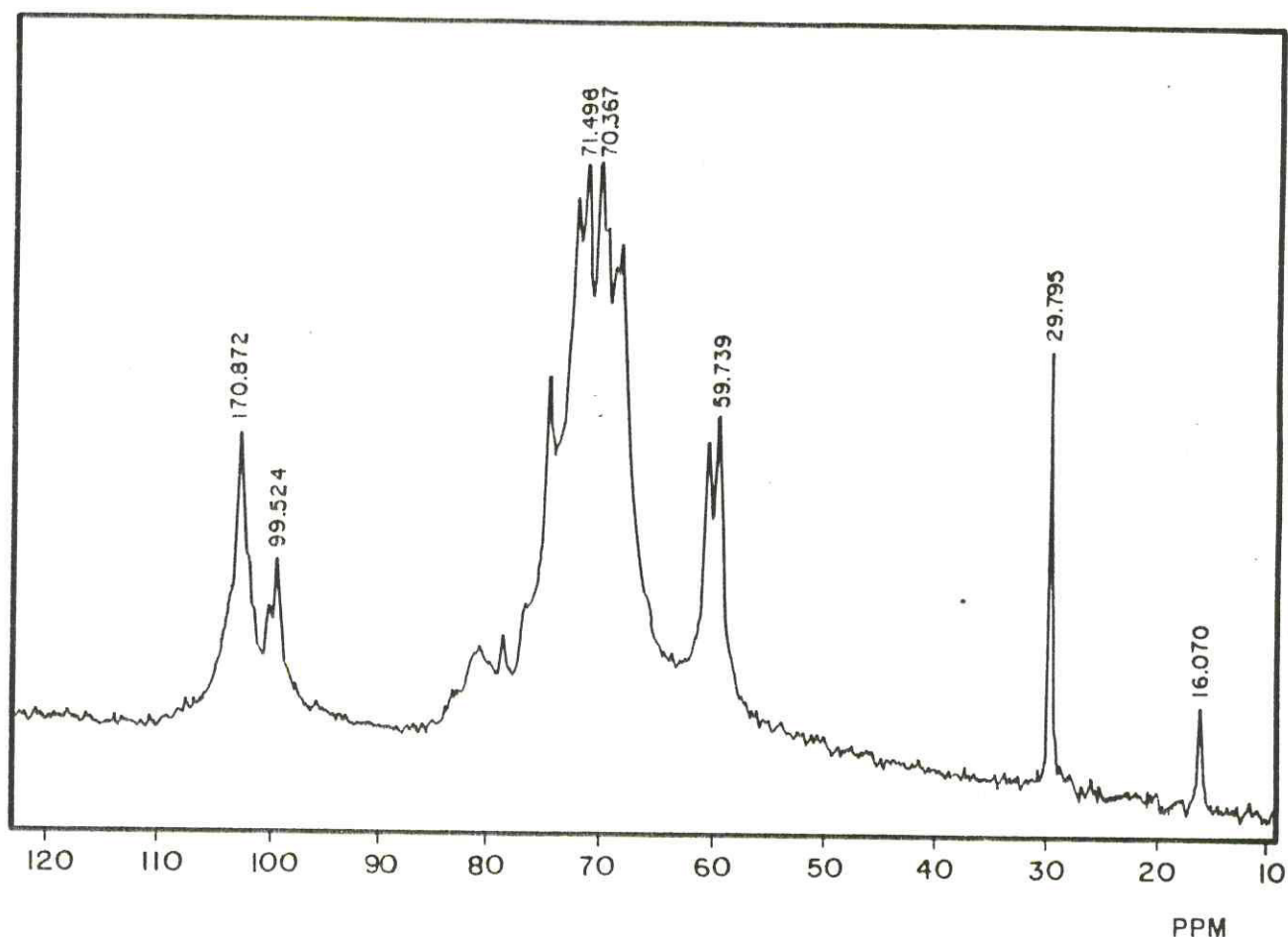


FIGURA 5.9 - Espectro de RMN - ^{13}C da goma do Anacardium occidentale L. em D₂O. Padrão interno acetona.

TABELA 5.15 - Deslocamentos químicos obtidos do espectro de RMN-¹³C da goma do cajueiro e suas atribuições

Monossacarídeos	Deslocamento Químico (ppm)					
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
- 3) -D-Galacp. (1 - (Ref. 113)	104,1 (104,5)	71,6 (71,2)	82,3 (82,7)	69,6 (69,2)	75,9 (75,4)	61,9 (62,0)
Arabp (1 - (Ref. 114) ^a	105,0 (105,1)	71,6 (71,8)	72,8 (73,4)	69,6 (69,4)	- (67,3)	- -
D-glicp (1 - (Ref. 115) ^b	100,8 (100,3)	72,8 (72,5)	73,8 (74,2)	70,3 (70,6)	72,8 (72,7)	61,9 (61,7)
L-Ramnop (1 - (Ref. 113) ^c	101,5 (101,6)	71,6 (71,5)	71,6 (71,5)	73,7 (73,3)	69,6 (70,0)	17,3 (17,7)
D-Acido glicup (1 - (Ref. 113) ^d (Ref. 115)	103,1 (103,7) (103,7)	73,7 (74,5) (74,3)	75,9 (77,3) (75,7)	82,3 (80,1) (82,4)	75,9 (75,6) (75,1)	- (175,6) (172,0)

a) Metil - α - D - arabinopiranosose

b) Metil - α - D - glicopiranosose

c) α - L - ramnopiranosose (1 -

d) - 4) - β D - Ac. glicurônico

5.4- Estudo Reológico

5.4.1- Conceitos Gerais <114-118>

Originalmente, o termo reologia referia-se somente a sistemas fluidos, mas gradualmente o termo tornou-se mais amplo. Atualmente, reologia é definida como a ciência que estuda as leis de deformação de vários materiais, incluindo aqueles nos quais o processo de fluxo não é determinado. A viscosidade faz parte então desta ciência.

A viscosidade representa o grau de resistência oferecido por suas moléculas ao movimento relativo das camadas que as compõem durante o escoamento. A figura 5.10 é uma representação esquemática do cisalhamento de um líquido entre placas paralelas e que ajuda a entender a mecânica do escoamento viscoso.

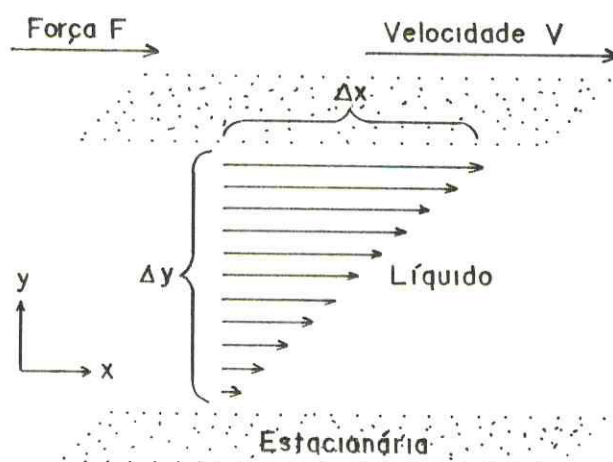


FIGURA 5.10 - Representação esquemática do cisalhamento de um líquido entre placas paralelas.

Considera-se na figura 5.10 que um líquido é mantido entre duas placas paralelas infinitas. Uma destas placas está em repouso e a outra é empurrada na direção x com uma velocidade constante v. Supõe-se que a camada infinitesimal de líquido, em contato com cada placa, "grude" a ela, de modo que as camadas intermediárias de fluido devem escorregar uma sobre a outra. O grau de resistência a tal escoamento é medido pela viscosidade.

A deformação sofrida pelo líquido é referida como cisalhamento. A deformação por cisalhamento em um ponto qualquer é definida por dx/dy . A tensão de cisalhamento na direção x é a força (F) dividida pela área da placa (A) em contato com a amostra.

Para a maioria dos líquidos (líquidos newtonianos) a relação entre a tensão de cisalhamento e a razão de deformação por cisalhamento é dada por:

$$\tau = \eta \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right)$$

Nessa equação, η é a viscosidade do líquido, cuja definição pode daí ser obtida.

Quando um líquido ou suspensão está sujeito a uma tensão de cisalhamento ele pode ser classificado como uma substância newtoniana ou não-newtoniana. Se a razão entre a velocidade de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é constante, estas substâncias são ditas newtonianas. Em um fluxo não newtoniano, esta razão não é constante e estas

substâncias podem ser classificadas de acordo com a dependência entre velocidade de cisalhamento e a força de cisalhamento. Uma substância não newtoniana é dita pseudoplástica quando a tensão de cisalhamento aumenta rapidamente de forma não linear com a tensão de cisalhamento.

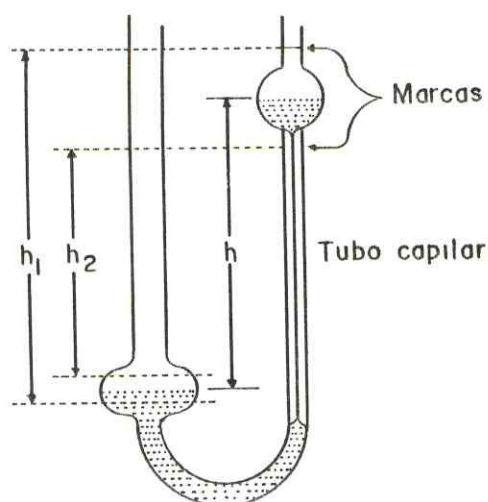
Em muitos casos os viscosímetros de capilar os quais envolvem um fluxo laminar, são empregados para medidas de viscosidade. Nestes viscosímetros o tempo de fluxo é um indicador do coeficiente de viscosidade da solução.

O tipo mais simples e mais comum de viscosímetros capilar é o viscosímetro de Ostwald, que pode ser visto na figura 5.11.

Nesse viscosímetro, marca-se o tempo necessário para que um dado volume de líquido, medido por marcas existentes no bulbo superior, escoe através do tubo capilar. A vazão em volume de um líquido através de um tubo capilar de raio a e comprimento l , em virtude de uma pressão P , é dada pela lei de Poiseuille:

$$dv/dt = \pi a^4 P / 8\eta l$$

onde dv/dt é dado em centímetros cúbicos por segundo, η é a viscosidade newtoniana. O líquido é impulsionado naturalmente pela pressão hidrostática P ($P = h\rho g$, onde g é a constante gravitacional de aceleração, h a diferença de altura entre as colunas de líquido, e ρ a densidade da solução). A altura h varia ligeiramente entre os limites h_1 e h_2 à medida que o bulbo se esvazia.



(d)

FIGURA 5.11 - Viscosímetro capilar do tipo de Ostwald.

A integração da equação de Poiseuille fornece uma expressão para o tempo de escoamento:

$$t = \eta / \left(\frac{8l}{\pi r a^4} \right) \int_{h_1}^{h_2} \frac{dv}{h}$$

Se considerarmos todos os fatores entre chaves no segundo membro da equação acima, inclusive a integral, como constantes do instrumento, poderemos determinar a viscosidade relativa da solução macromolecular através da simples relação:

$$\eta_s / \eta_0 = t_s / t_0 \cdot \rho_s / \rho_0$$

onde o índice zero refere-se às propriedades do solvente. De acordo com esta equação, a viscosidade relativa pode ser obtida diretamente da razão entre os tempos de escoamento, uma vez que, as soluções são diluídas e a razão entre as densidades se aproxima de um.

$$\eta_r = t_s / t_0$$

As medições podem ser feitas com muita precisão, mas deve-se salientar que é necessário um rígido controle de temperatura, pois a viscosidade é muito sensível a ela.

Dentre os experimentos mais frequentemente utilizados no estudo de polissacarídeo em solução estão as medidas de viscosidade.

O estudo dos fatores que afetam a viscosidade das gomas em solução é extremamente importante para o desenvolvimento dos processos industriais. Estes fatores são: composição, concentração, temperatura, pH, presença de sais e presença de fungos nas soluções. No caso das gomas naturais outros fatores podem ser importantes: a origem e a estação de coleta do material.

5.4.2- Efeito da Concentração

Em geral as soluções apresentam um fluxo não newtoniano e pseudoplástico. Normalmente, o fluxo newtoniano só é observado em soluções muito diluídas de gomas (concentração $< 1g/100mL$) onde as moléculas do soluto praticamente não interagem entre si. A goma arábica é uma exceção, pois apresenta fluxo newtoniano até uma concentração de 40%.

Devido ao fato de a goma do cajueiro possuir características semelhantes às da goma arábica, utilizamos nos

estudos reológicos soluções de até 3%, considerando que estas também possuiriam um fluxo newtoniano.

O estudo das soluções de goma do cajueiro a diluição infinita foi discutido no item 5.2.10 (Fig. 5.6) e a variação da viscosidade com a concentração é mostrada na figura 5.12.

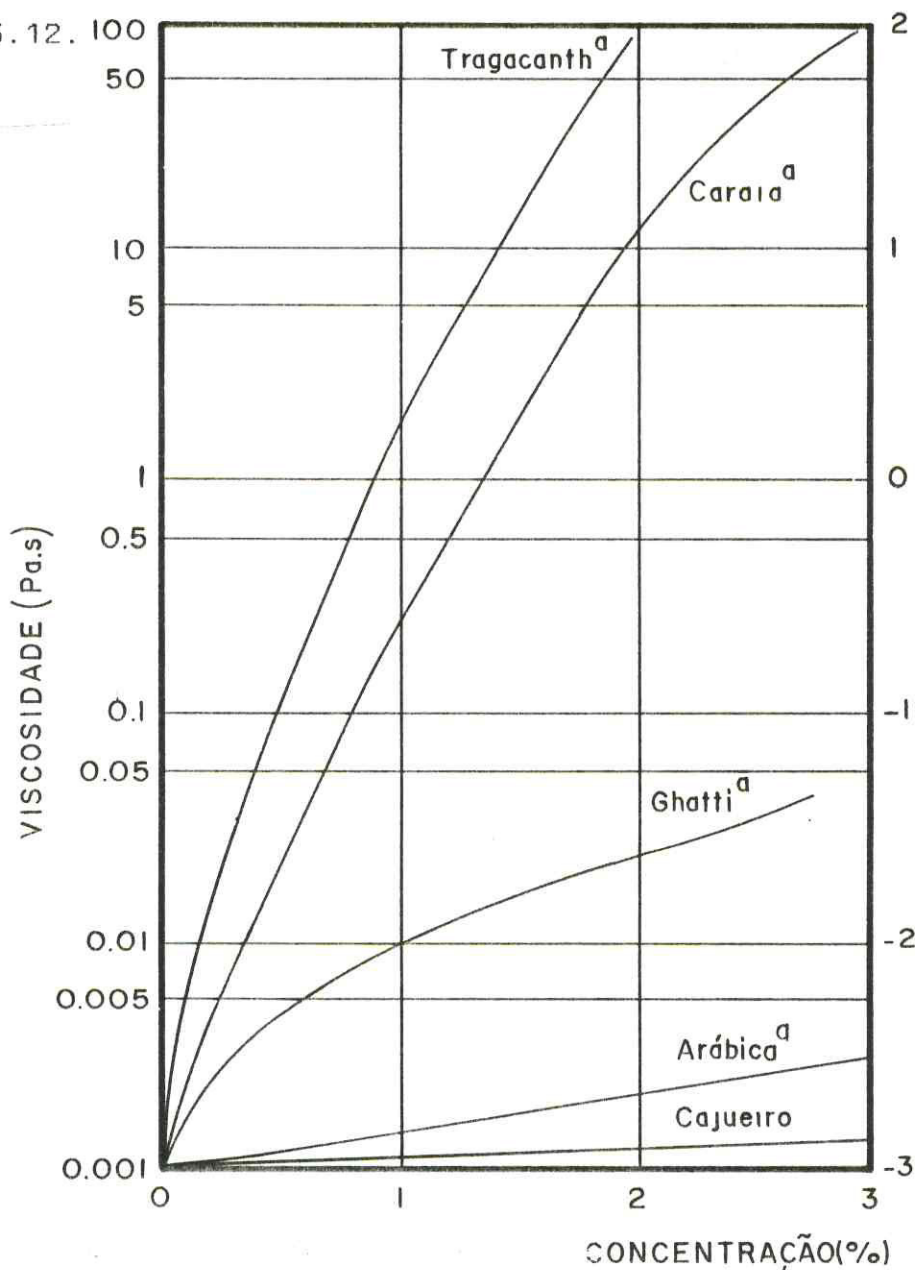


FIGURA 5.12 - Efeito da concentração sobre a viscosidade absoluta de gomas de exsudados. a) ref. 90

Podemos observar que até a concentração de 3% a solução de goma do cajueiro possui viscosidade inferior à da goma arábica. MACHADO & LEITE⁽¹⁰⁾ verificaram que as soluções 10% e 20% de goma do cajueiro apresentavam viscosidade superior à das soluções de goma arábica à mesma concentração.

A projecção dos resultados da figura 5.12 indica, no entanto, que as soluções de goma arábica serão sempre mais viscosas do que as da goma do cajueiro.

Este comportamento é o esperado, visto que a goma arábica possui um teor de ácido urônico muito superior ao da goma do cajueiro, respectivamente 17%⁽²²⁾ e 6%. Quanto maior o teor de ácidos urônicos, maior a densidade de carga elétrica da cadeia e maior a repulsão eletrostática entre elas. Com uma repulsão mais forte a cadeia se expande mais e a viscosidade aumenta. A diferença observada entre as viscosidades intrínsecas é uma prova desta dependência: $[\eta]$ da goma arábica = 20,0 mL/g, enquanto que $[\eta]$ da goma do cajueiro = 8,8 mL/g.

5.4.2- Efeito da Temperatura

O aumento da temperatura de soluções poliméricas provoca, geralmente, um decréscimo na viscosidade. Este decréscimo pode ser consequência de dois fatores principais: (a) diminuição da barreira de energia potencial, facilitando a transferência de partículas de uma posição de

equilíbrio para outra^{<116>} e (b) degradação (autohidrólise) do polímero ^{<117>}.

A relação entre a viscosidade e a temperatura é expressa por:

$$\eta = B e^{E_a/RT}$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de fluxo e B é uma constante^{<116>}.

Caso a diminuição da barreira de energia seja o fator preponderante, espera-se que a viscosidade diminua exponencialmente com a temperatura. Este comportamento foi observado para as gomas arábica^{<120>}, guar^{<120>}, carragenana^{<121>} e caraia^{<122>}. Uma exceção à regra é mostrada pela goma xantana^{<123>} a uma concentração de 1%. Nestas condições, o aumento de temperatura de 40°C a 180°C não afeta a sua viscosidade. Em concentrações mais baixas, ela volta a seguir o comportamento normal.

A verificação da degradação pode ser efetuada através da comparação entre as curvas de aquecimento e resfriamento de $\eta \times T$. A solução de goma carragenana^{<117>} apresenta a mesma curva durante o aquecimento e o resfriamento entre as temperaturas de 20°C a 80°C. Nas soluções de goma tragacanth, no entanto, as viscosidades durante o aquecimento de 25°C a 90°C, são superiores às observadas durante o resfriamento. Esta é a evidência de que ocorre perda dos açúcares labéis devido a uma autohidrólise.

A figura 5.13, mostra o efeito da temperatura sobre a viscosidade absoluta da goma do cajueiro.

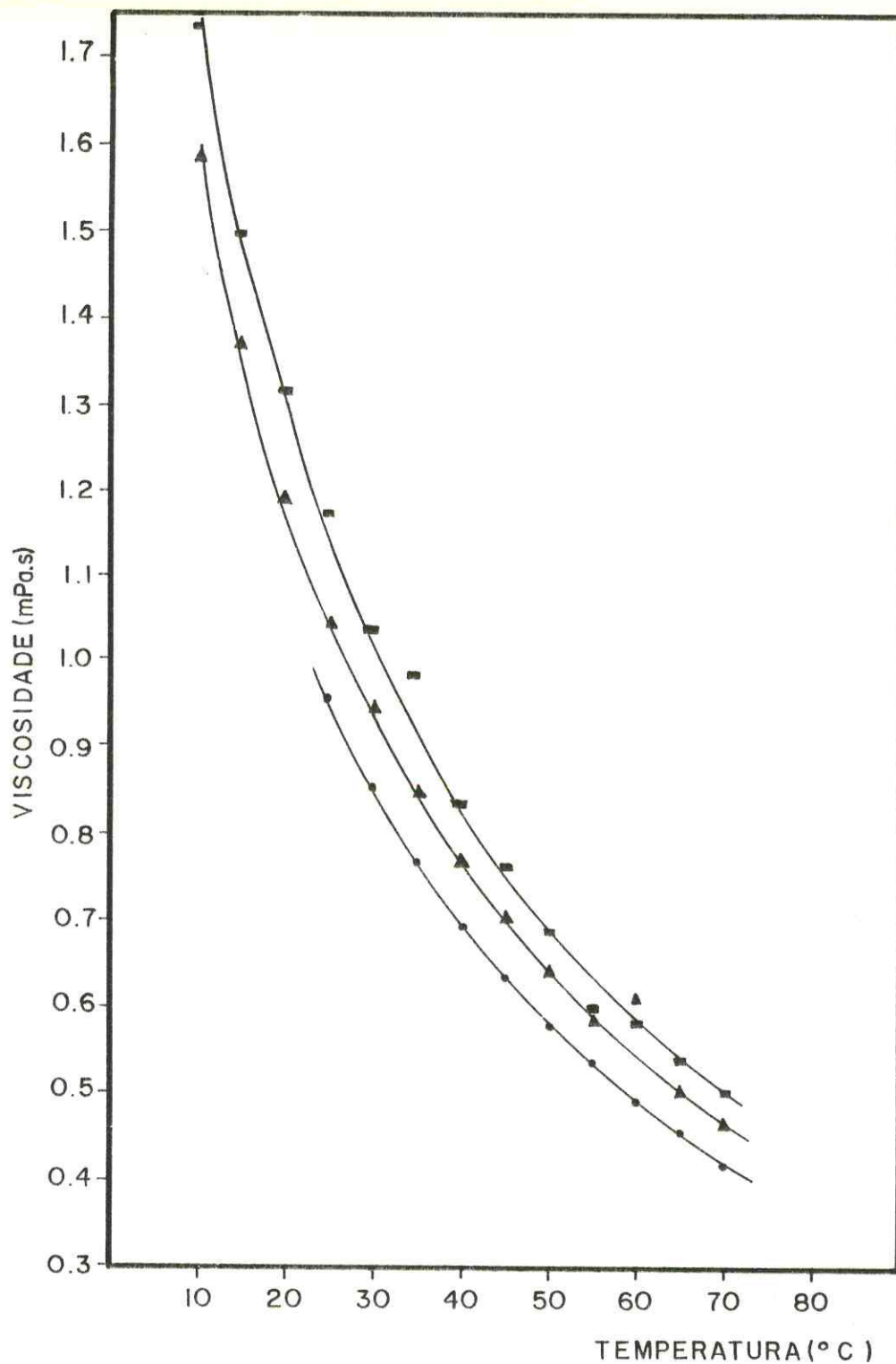


FIGURA 5.13 - Efeito da temperatura sobre a viscosidade absoluta da solução aquosa da goma do *Anacardium occidentale* L.. (●), solução a 1%; (▲), solução a 2%; (■), solução a 3%.

TABELA 5.16 - Relação entre a viscosidade absoluta e o tempo de escoamento de soluções

Temperatura (°C)	Solvente		Solução de goma					
	t (s)	η (mPa.s)	1%		2%		3%	
			t(s)	η (mPa.s)	t(s)	η (mPa.s)	t(s)	η (mPa.s)
10	216,6	1,307	-	-	262,2	1,585	287,0	1,732
15	189,7	1,139	-	-	227,3	1,365	249,7	1,499
20	167,1	1,002	-	-	198,5	1,190	219,7	1,316
25	148,5	0,8904	159,9	0,9588	174,1	1,044	195,9	1,175
30	134,2	0,7975	144,4	0,8557	158,3	0,9407	174,3	1,0358
35	121,5	0,7192	129,8	0,7685	143,5	0,8497	166,0	0,9826
40	111,1	0,6529	117,8	0,6923	130,8	0,7687	142,8	0,8392
45	101,6	0,5960	108,2	0,6347	119,7	0,7022	130,5	0,7655
50	95,0	0,5468	100,6	0,5790	110,5	0,6385	119,9	0,6901
55	87,9	0,5040	93,7	0,5373	102,1	0,5854	111,1	0,5976
60	83,3	0,4665	87,3	0,4907	95,7	0,6116	103,6	0,5800
65	77,4	0,4335	82,1	0,4598	89,4	0,5007	96,6	0,5410
70	73,0	0,4042	77,3	0,4280	84,0	0,4651	90,5	0,5011

Os valores da viscosidade absoluta foram obtidos através da correlação com as viscosidades absolutas do solvente (H₂O) para cada temperatura⁽¹²⁴⁾ como demonstrado na tabela 5.16. O aumento da temperatura provoca uma diminuição na viscosidade das soluções de goma 1%, 2% e 3%. Entre 25°C e 70°C observa-se um decréscimo de 55% para as soluções 1% e 2% e de 57% para a solução 3%. Estes decréscimos são superiores ao determinado para solução 1% de goma tragacanth⁽¹¹⁹⁾, cujo valor foi de 25%.

A fim de verificar-se a ocorrência da degradação da goma, foram realizadas medidas de viscosidade resfriando-se a solução 2% de goma até 25°C. Os valores de viscosidade foram os mesmos encontrados durante o aquecimento e a condutância no início e no final do experimento não sofreu alteração (42,0 μ S). Considerando que a autohidrólise certamente modificaria estas propriedades concluiu-se que esta não contribuiu para a diminuição da viscosidade. O decréscimo observado é unicamente devido à diminuição da barreira de energia potencial.

5.4.4- Efeito do pH

A viscosidade de soluções de gomas aniônicas, diferente da de gomas neutras, é muito afetada pela variação do pH. Destas gomas aniônicas aquelas que possuem grupamentos sulfato sofrem menor variação do que as gomas contendo grupamentos carboxílicos. A goma agar, por exemplo, que é uma

goma contendo grupamentos sulfatos, não apresenta variação de viscosidade entre pH 4,0 e 9,0.⁽¹²⁵⁾

As gomas contendo grupamentos carboxílicos, como a arábica⁽⁹⁰⁾, a caraia⁽¹²²⁾ e a tragacanth⁽¹¹⁷⁾, apresentam em geral um máximo de viscosidade entre pH 6 e 7. A goma xantana⁽¹²³⁾, portadora também de grupamentos carboxílicos, é uma exceção à regra - a viscosidade de suas soluções não é afetada com uma variação do pH entre 1,0 e 11,0.

O efeito do pH sobre a viscosidade específica de uma solução 2% de goma de cajueiro é mostrado na figura 5.14, onde podemos observar um máximo na viscosidade entre o pH 5 e 6. Nesta faixa está incluído o pH da solução de goma 2% em ausência de NaOH ou HCl (pH 5,8). Usando o valor do pK do ácido glicurônico (3,23)⁽¹⁰⁰⁾ verificamos que 99,7% dos grupamentos carboxílicos dos ácidos glicurônicos presentes na goma estão na forma de carboxilatos (ionizados). O polímero encontra-se com a densidade de carga negativa máxima e com a maior repulsão eletrostática entre os segmentos da cadeia. A macromolécula expande-se totalmente, correspondendo a um valor limite de viscosidade específica.

Nas regiões de pH próximo a 5,8, entre pH 4,0 e 7,0, a pequena adição de ácido ou base não altera significativamente a viscosidade específica. A pH 4,0, 86% dos grupamentos glicurônicos ainda estão ionizados e por isso não se observa grande variação na viscosidade. Até pH 7,0 a quantidade de Na⁺ presente na solução, devido à adição de

base, não é suficiente para blindar os grupamentos ionizados e diminuir a viscosidade (Fig. 5.15a).

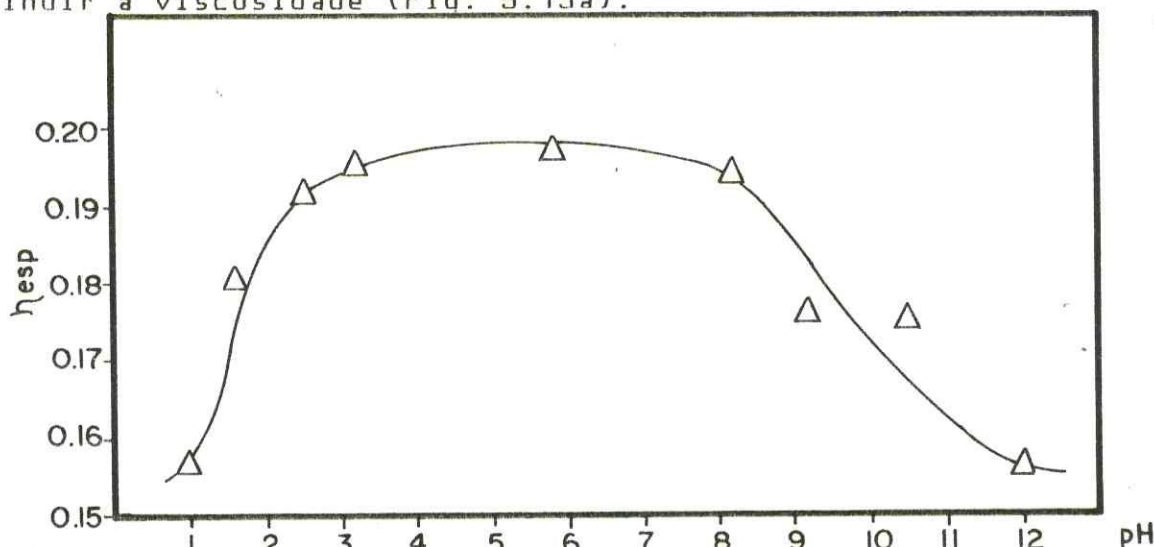


FIGURA 5.14 - Efeito do pH sobre a viscosidade específica da solução aquosa da goma do Anacardium occidentale L. a 2%. Temperatura 25°C.

Com o aumento da concentração de HCl, $\text{pH} < 4,0$ os grupamentos ionizados (R-COO^-) são transformados rapidamente em grupamentos não ionizados (R-COOH). A $\text{pH} 1,0$, por exemplo, 99,4% dos grupamentos já estão na forma R-COOH . A presença de um maior percentual destes grupamentos não ionizados provoca uma diminuição da repulsão eletrostática entre as cadeias, uma contração da molécula e, um conseqüente, decréscimo na viscosidade específica (Fig. 5.15b).

Na região de $\text{pH} > 7,0$ podemos observar também uma diminuição da viscosidade específica. Este decréscimo é explicado devido ao acréscimo no teor de Na^+ na solução (aumento da concentração de NaOH). Os íons em excesso são atraídos pela macromolécula formando uma blindagem dos

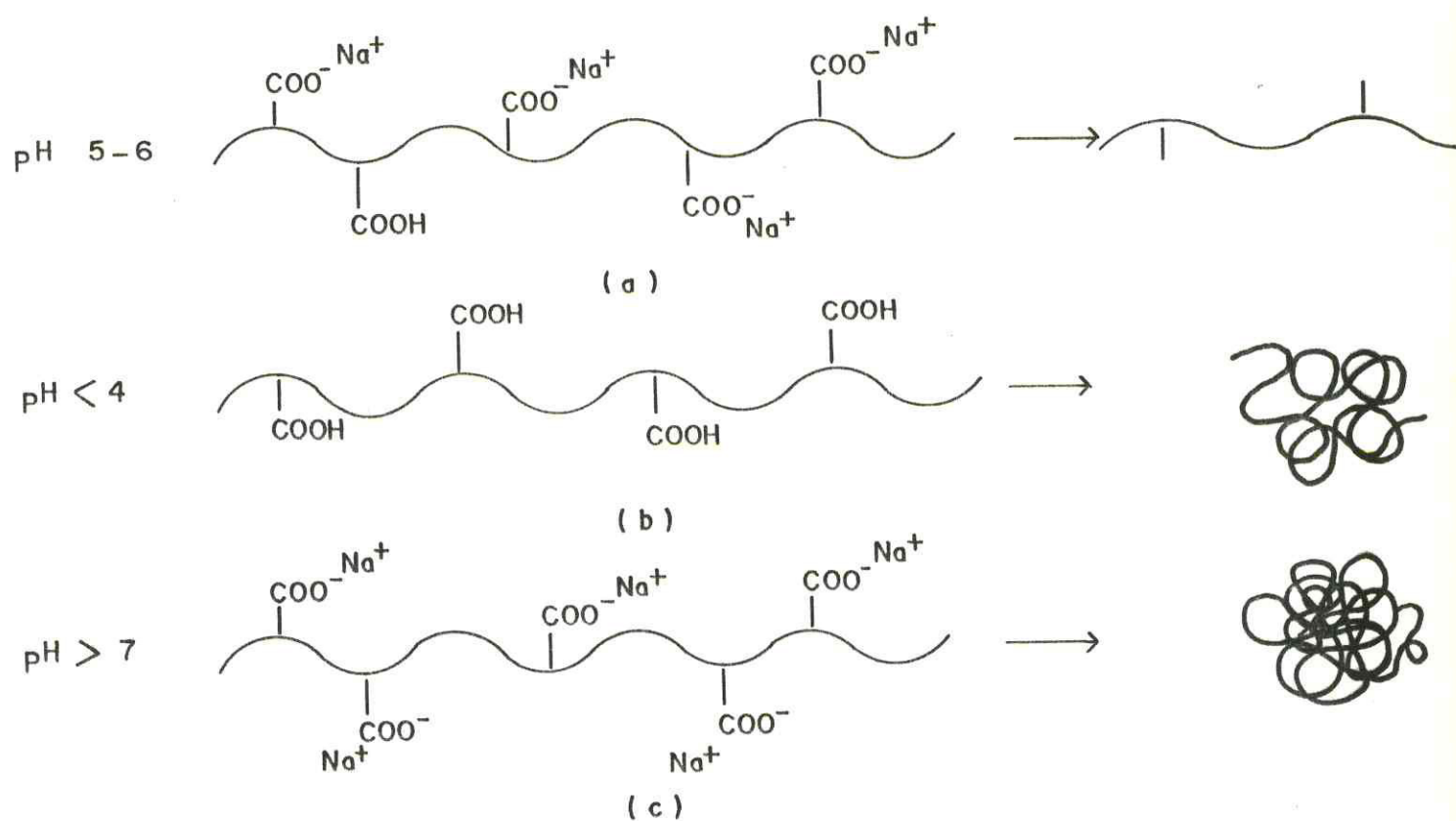


FIGURA 5.15- Representação esquemática do efeito do pH nas cadeias do polissacarídeo.

grupamentos $R-COO^-$ da cadeia, o que diminui a repulsão eletrostática e acarreta, novamente, um decréscimo na viscosidade específica (Fig. 5.15c).

5.4.5- Efeito dos Sais

Em geral, a viscosidade das soluções de gomas aniônicas decresce com a presença de eletrólitos através da redução da repulsão entre os grupamentos eletricamente carregados da cadeia. Este comportamento é observado para as gomas carragenana⁽¹²¹⁾, caraaia⁽¹²⁰⁾ e arábica⁽⁹⁰⁾.

Se o eletrólito for um sal de íon metálico multivalente, pode ocorrer um aumento na viscosidade das soluções de goma. Estes íons metálicos podem interagir com moléculas de cadeias vizinhas, formando ligações cruzadas e causar, algumas vezes, a precipitação do polissacarídeo. A goma arábica, por exemplo, precipita com a adição de sais de Fe^{3+} e Pb^{2+} .⁽⁹⁰⁾

Para avaliar o efeito de sais de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} plotou-se a curva de viscosidade reduzida versus concentração da goma do cajueiro em força iônica 1,0 (fig 5.15). Para obter-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$, extrapolamos o valor de η_{sp}/c até $c = 0$ (diluição infinita). Nestas condições podemos considerar o efeito dos sais sobre a conformação da cadeia isolada do polímero. O valor da $[\eta]$ decresce pela presença dos sais na seguinte ordem: $[\eta]_{NaCl} > [\eta]_{CaCl_2} > [\eta]_{AlCl_3}$.

A menor viscosidade intrínseca na presença de Al^{3+} indica que este íon interage mais fortemente do que os demais. RENDLEMAN⁽⁴⁰⁾ considera que os complexos metal-polissacarídeo contendo carboxilato são predominantemente de esfera interna, nos quais a interação é dependente da relação carga/raio iônico do metal. Os raios iônicos do Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+ são respectivamente: 53,5, 100 e 102 Å e as relações carga/raio: 0,058, 0,020 e 0,009. O polissacarídeo, como observado, liga-se mais fortemente ao Al^{3+} do que ao Ca^{2+} e mais fracamente ao Na^+ .

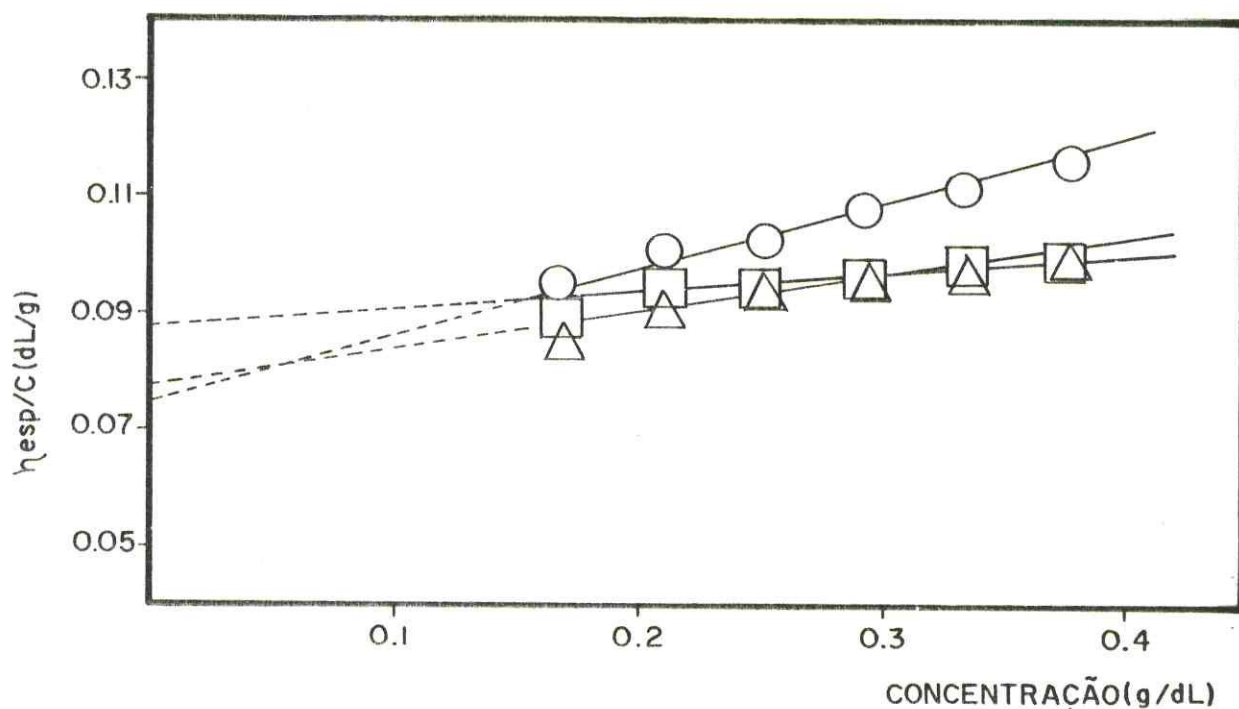


FIGURA 5.16 - Efeito dos sais sobre a viscosidade da solução aquosa da goma do Anacardium occidentale L. (O), em presença de $AlCl_3$ 0,340M; (Δ), em presença de $CaCl_2$ 0,667M e (\square), em presença de $NaCl$ 1M.

Pode-se entender a variação na viscosidade intrínseca em função da força de interação do íon metálico da seguinte maneira: o íon mais fortemente ligado provoca uma blindagem mais efetiva, uma contração maior da cadeia, com a possibilidade de formação de ligação intramoleculares e por fim, uma menor viscosidade intrínseca (Fig. 5.17a).

Dentre os fatores que afetam a formação e estabilidade do complexo metal-polissacarídeo, discutidos no item 2.6, está a possibilidade de formação de ligações intermoleculares. Os íons Al^{3+} e Ca^{2+} , por serem multivalentes, são capazes de formar tais ligações, enquanto que o íon Na^+ não o é.

Ao elevar-se a concentração de goma aumenta-se, independente da presença de íons metálicos e de outros fatores, a interação entre as moléculas, que é refletida diretamente sobre a viscosidade, tornando-a maior. Quando os fatores como: massa molecular, grau de ramificação e de ionização do polímero, solvente e temperatura são mantidos constantes, a inclinação da reta η_{esp}/c versus c pode ser diretamente associada à interação entre as macromoléculas.

As moléculas da goma do cajueiro interagem, então, mais fortemente em presença de Al^{3+} do que em presença de Ca^{2+} . A presença de Na^+ ocasiona uma interação relativamente mais fraca. Pode-se concluir, pelos dados, que o íon Al^{3+} promove uma maior interação entre as cadeias do polímero, certamente através da formação de ligação cruzada e de ligações mais fortes (Fig. 5.17b).

Tanto os valores de viscosidade intrínseca quanto as inclinações das retas η_{sp}/c versus c nos indicam que os íons metálicos interagem com a goma do cajueiro na seguinte ordem: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$.

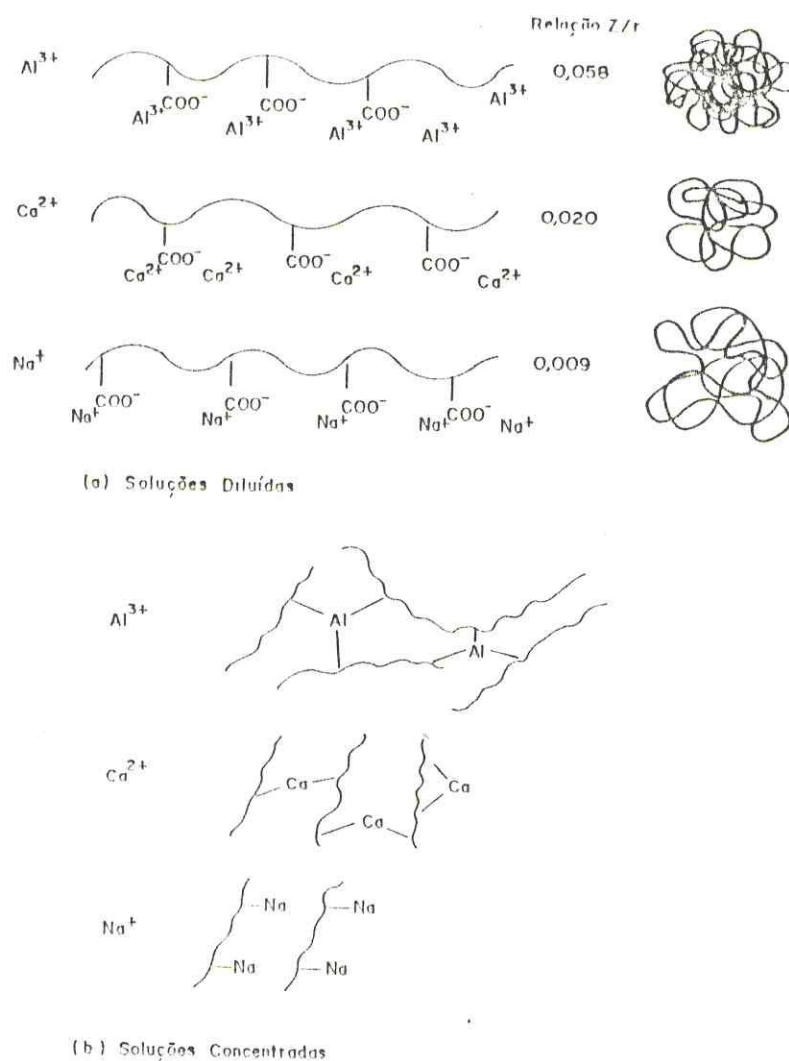


FIGURA 5.17 - Representação esquemática do efeito dos sais sobre as cadeias da goma do *Anacardium occidentale* L..

6- CONCLUSÕES

- 1 - As características da goma do cajueiro do Nordeste dependem do método de isolamento.
- 2 - As características diferentes observadas foram: teor de umidade, teor de cátions, percentual de ácido urônico ionizado, viscosidade intrínseca e solubilidade em H₂O.
- 3 - As características semelhantes detectadas foram: teor de cinza, de nitrogênio, de proteína, de ácidos urônicos e valores de rotação ótica.
- 4 - O método de isolamento I foi considerado o mais adequado ao estudo acadêmico, pois forneceu uma goma mais pura, mais solúvel em H₂O e quimicamente mais homogênea, além de apresentar um maior rendimento.
- 5 - Os íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, além de traços de Fe³⁺ e Mn²⁺, foram encontrados nas gomas do cajueiro do Nordeste.
- 6 - Através da relação entre teores de moles dos cátions e dos grupamentos ácidos presentes, observou-se que, em média, os cátions metálicos estão ligados ao carboxilato do ácido urônico na proporção de 1:1 nas gomas I e II e de 1:2 na goma III.
- 7 - Foi detectada a presença de galactose, ramnose, arabinose glicose e ácido glicurônico.
- 8 - Por meio da análise termogravimétrica verificou-se que a goma é estável termicamente até 200°C.
- 9 - Comparando as gomas de cajueiro isoladas pelo mesmo método, verifica-se que algumas de suas características, como:

teor de umidade, cinzas, nitrogênio, proteína e a viscosidade intrínseca dependem da origem da goma.

10 - Os valores de rotação ótica e o teor de ácidos urônicos, são semelhantes independentemente da origem da goma.

11 - A temperatura tem grande influência sobre a viscosidade das soluções aquosas, verificou-se um decréscimo de 55% na viscosidade para soluções a 1% e a 2% e de 57% para solução a 3%.

12 - Só existe variação significativa na viscosidade com o pH $> 7,0$ e $< 4,0$.

13 - Os íons metálicos interagem com a goma na seguinte ordem: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$.

14 - A goma do Anacardium occidentale L. apresenta composição e propriedades que permitem indicá-la como substituto da goma arábica, em várias aplicações industriais.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- LIMA, V.P.M.S. - Cultura do Cajueiro no Nordeste do Brasil, 1^a ed., Banco do Nordeste do Brasil, Fortaleza, 1988.
- 2- SOARES, F. - Coisas Notáveis do Brasil, .1, Instituto Nacional do Livro, 1966.
- 3- MELO, J.A.G. - Diálogos das Grandezas do Brasil, Imprensa Universitária, Recife, 1962.
- 4- DANIEL, J. - Tesouro Descoberto no Rio Amazonas, vol.95, Biblioteca Nacional, Rio de Janeiro, 1976.
- 5- BRAGA, R. - Plantas do Nordeste especialmente do Ceará, vol.17, 3^a ed, Coleção Mossoroense, Mossoró, 1976.
- 6- CORREIA, A.R. - A Industrialização da Castanha do Caju O Cajueiro e seus Produtos, Direcção dos Servicos de Econômia e Estatística Geral da Província de Mocambique 1963.
- 7- CORREIA, M.P. - Diccionario das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas, vol.1, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 1926.
- 8- MEDEIROS, D.F.; Comunicação Pessoal.
- 9- ROSENTHAL, F.R.T.; Revista Química Industrial, 24, 17, 1955.
- 10- MACHADO, A.A.S. & LEITE, O.C.; Boletim do Instituto de Química Agrícola, 50, 1 - 15, 1957.
- 11- AHMAD, J. & SIDDIQUI, I.O; Hamdard J. Sci and Medicine 29, 47, 1986, apud. ref. 15

- 12- PONTES, U.R; Rev. Farm. Bioquim., 2, 83, 1971.
- 13- GRIFFIN, W.C, J. Sci Cosmetis Chemistry, 1, 311, 1949.
- 14- TIOMNO, F.R.; Rev. Quim. Industrial, 15, 23, 1946.
- 15- MARQUES, M.R - Estudo do Conteúdo Proteico e das Atividades Antimicrobiana e Inseticida da Goma do Caiueiro. Ceará, UFC - Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, 1990. (Dissertação de Mestrado).
- 16- BISWAS, M. & BOSE, S.; Science and Culture, 32 (3), 134, 1965.
- 17- BISWAS, M & BOSE, S.; Indian Journal of Biochemistry 7, 68, 1970.
- 18- ANDERSON, D.M.W.; BELL, P.C e MILLAR, J.R.; Phytochemistry 13, 2189, 1974.
- 19- ANDERSON, D.M.W & BELL, P.C.; Anal. Chimica Acta, 79, 185, 1975.
- 20- VENKATIAH, K.; Indian Bot. Repr. 4 (1), 66, 1985.
- 21- MONEY, R.W.; J. Sci. Food Agric., 2, 373, 1951.
- 22- ANDERSON, D.M.W.; DEA, I.C.M.; KARAMALLA, K.A. e SMITH, J.F.; Carbohydrate Research, 6, 97, 1967.
- 23- ANDERSON, D.M.W & MUNRO, A.C., Carbohydrate Research, 11, 43, 1969.
- 24- KENNEDY, J.F & WHITE, C.A, em Carbohydrate Chemistry, ed. J.F Kennedy, Clarendon Press Oxford, New York, 1988, cap 1 e 2.
- 25- DANISHEFSKY, I.; ROY, L.W e BETTELHEIM, F.A, em the Carbohydrates, ed. W. Pigman e D. Horton. Vol II A, 2ª ed., Academic Press, New York, 1970. Cap. 35.

- 26- SMITH, F. & MONTGOMERY, R.; The Chemistry of Plant Gum and Mucilages, Reinhold, New York, 1959.
- 27- ASPINALL, G.O.; em the Polysaccharides, ed. G.O Aspinall, Vol.1, Academic Press, New York, 1982, Cap 1 a 3.
- 28- KENNEDY, J.F.; BARKER, S.A.; BRADSHAW, I.J. e JONES, P., Carbohydr. Polymers, 1, 35, 1981.
- 29- RAMACHANDRAN, G.M.; RAMAKRISHNAN, C. e SASISEKHARAN, V., em Aspects of Protein Structure, ed. G.N Ramachandran, Academic Press, New York, 1963, p.121.
- 30- CASU, B. & GENNARD, U., Carbohydrate Research, 39, 168, 1975.
- 31- PAL, M.K. & BHATTACHARYYA, A.K.; Makromol. Chem, 185, 2241, 1984.
- 32- UDDIN, M.; Pakistan J.Sci. and. Res., 30, 343, 1987.
- 33- SVENNERHOLM, L.; J. Neurochem, 1, 42, 1956.
- 34- BITTER, T & MUIR, H.M.; Acta Soc. Med. Upsalien, 61, 1, 1962, Apud ref. 24.
- 35- USUI, T.; YOKOYAMA, M.; YAMAOKA, N.; MATSUDA, K.; TUZIMURA, K.; SUGIYAMA, H. e SETO, S., Carbohydrate Research , 33, 105, 1974.
- 36- KENNEDY, J.F., STEVENSON, D.L; WHITE, C.A.; TOLLEY, M.S. e BRADSHAW, I.J., Carbohydr Polymers, 1, 55, 1984.
- 37- FLORKIN, M & STOTZ, E.H.; Comprehensive Biochemistry, vol.5, Elsevier Publishing Company, New York, 1963.
- 38- ROSSOTTI, F.J.C. & ROSSOTTI, H.S.; The determination of stability constants, Mc. Graw Hill, New York, 1961.

- 39- RENDLEMAN, J.A; Food Chem., 3, 47, 1978.
- 40- RENDLEMAN, J.A; Food Chem., 3, 127, 1978.
- 41- KOHN, R & LARSEN, B, Acta Chem. Scand., 26, 2455, 1972.
- 42- MACKIE, W.; Eur. Biophys. Congr. Proc. 1st, 4, 437, 1971,
apud ref. 40.
- 43- HAUG, A; SMIDSRØD, O.; Acta Chem. Scand, 24, 843, 1970.
- 44- COZZI, D.; DESIDERI, P.G. e LEPRI, L.; Chomatogr. 40, 130,
1969.
- 45- YURVEV, V.P.; PLASHCHINA, I.G., BRAUDO, E.E. e
TOLSTOGUZOV, V.B., Carbohydr. Polymers., 1, 139,
1981.
- 46- YURVEV, V.P.; BRAUDO, E.E. e TOLSTOGUZOV, V.B., Colloid
Polymer Sci, 261, 210, 1983.
- 47- CLARKE - STURMAN, A.J.; PEDLEY, J.P. e STURLA, P.L.;
J. Biol. Macromol., 8, 355, 1986.
- 48- CRESCENZI, V. & BRITTAIN, H.G.; J. Polym. Sci. :Polym.
Phys., 23, 437, 1985.
- 49- RINAUDO, M & MILLAS, M., C.R Acad. Sc. Paris, 271, 1170,
1970.
- 50- RINAUDO, M & MILLAS, M; Chemical Physics Letters, 41, 456,
1976.
- 51- RINAUDO, M & MILLAS, M.; C.R. Acad. Sc. Paris, 269, 1190,
1969.
- 52- SATAKE, I.; FUKUDA, M.; OHTA, T.; NAKAMURA, K.; FUJITA,
N.; YAMAUCHI, A. e KIMIZUKA, H., J. Polymer Sci. :
Polym. Phys, 10, 2343, 1972.
- 53- JODYAHDEH, F.; MOORE, J.S. e PHILLIPS, G.O.; J. Chem.
Soc., Perkin Trans, 2, 1468, 1974.

- 54- HOLME, K.R. & PERLIN, A.S.; Can. J. Chem.; 66, 2601, 1988.
- 55- TOWLE, G.A.; em Carrageenan in industrial gums, ed. R.L. Whistler, Acad Press, New York, 1973.
- 56- PAYENS, T.A.J. & SNDERENIT. J.; Electroanal chem. Interfacial Eletrochem.; 37 291, 1972.
- 57- DUNSTONE, J.R.; Biochem. J.; 85, 336, 1962.
- 58- STOKES, R.H. & ROBINSON, R.A.; J. Am. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.
- 59- MATHEWS, M.B.; Biochem. Biophys. Acta, 37, 288, 1960.
- 60- ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H.; Trans. Far. Soc., 45, 612, 1949.
- 61- KUNIN, R. & FISHER, S.; J. Phys. Chem., 66, 227, 1962.
- 62- CANNAN, R.K. & KIBRICK, A.; J. Am. Chem. Soc., 60, 2314, 1938.
- 63- WESTTSTEIN, F.; NEUKON, H. e DEUEU, H.; Helv. chem. Acta, 44, 1949, 1961.
- 64- SENTI, F.R. & WITNAUER, L.P., J. Polym. Sci, 9, 115, 1952.
- 65- Encyclopédia of Polymer Science and Engineering, .7, 589, John Wiley & Sons, 1987.
- 66- Encyclopédia of Chemical Tecnology, .12, 4, Jonh Wiley & Sons, 1980.
- 67- Handbook of Water Soluble Gums and Resins ed. R.L. Davidson, Mc. Graw Hill, New York, 1980.
- 68- MANTELL, C.L.; The Water - Soluble Gums, Reinhold Publishing Corporation, 1947.
- 69- CHURMS, S.C.; STEPHEN, A.M. e STEYN, C.B.; Phytochemistry 25, 2807, 1986.

- 70- ASPINALL, G.O., em The Carbohydrates, ed. W. Pigman e D. Horton, vol.II B, 530, Academic Press, 1970.
- 71- NORMAN, A.G.; Biochem. of Celulose, Polyuronides, and Lignin, Clarendon Press Oxford, 1937. apud ref. 74.
- 72- SMITH, F & LEWIS, B.A., J. Am. Chem. Soc., 79, 3929, 1957.
- 73- ASPINALL, G.O. & BHAVANANDAN, V.P, J. Chem. Soc., 2693, 1965.
- 74- ANDERSON, D.M.W & STODDART, J.F.; Carbohydrate Research. , 2, 104, 1966.
- 75- BRANT, D.A., The Biochemistry of Plants, vol.3, Acad. Press, New York, cap.11, 1980.
- 76- REES, P.A & WELSH, E.J.; Angew Chem., 1 nt ed. Enge, 16, 214, 1977.
- 77- COTTRELL, I.W & KOVACS, P., em Handbook of Water Soluble Gums and Resins, ed. R.L. Davidson, Mc. Graw Hill, New York, 1980.
- 78- GLICKSMAN, M.; em Polysaccharides in Food, Eds. J.M.V. Blanshard e J. R. Mitchell, Butterworths, p.185, 1979.
- 79- SLODKI, M.E. & CADMUS, M.C.; Adv. Appl Microbiol., 23, 19, 1978.
- 80- SYMES, K.C.; Carbohydr. Polymer, 2, 276, 1982.
- 81- PETTITT, D.J., em Polysaccharides in Foods, eds J.M.V Blanshard e J. R. Mitchell, Butterworths, p.263, 1979.
- 82- JEANES, A.; Dextranas in Encyclopedia of Polymer Science and Technology vol.4, 805, 1973.
- 83- SUTHERLAND, I.W, 1n Biotechnology (Ed. H.J. Rehn e G. Reed), Verlag Chemie, Weinhin 3, 1983.

- 84- HOYT, J.W.; J. Polym. Sci. part B, 4, 713, 1966.
- 85- ANDERSON, D.M.W & Mc DOUGALL, F.J., Food Hydroc. 1, 327, 1987.
- 86- SMITH, G., Proc. Linn. Soc. N.s. Wales, 29, 217, 1904, apud. ref. 66.
- 87- BLUNT, H.G.; Gum Arabic, Oxford University Press, 1926; apud ref. 66.
- 88- ANDERSON, D.M.W.; HIRST, E. e STODDART, J.F.; J. Chem. Soc (c), 1959, 1966.
- 89- ARAUJO, E.; J. Pharm.Sci., 55, 636, 1966.
- 90- MEER, W., em Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Ed. R.L. Davidson, Mc. Graw Hill, New York, p.81, 1980.
- 91- ANDERSON, D.M.W e HENDRIE, A.; Phytochemistry, 9, 1595, 1970.
- 92- ANDERSON, D.M.W e BELL, P.C.; Phytochemistry, 13, 1875, 1974.
- 93- RINAUDO, M., Profa. do Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Grenoble - Comunicacão Pessoal
- 94- DUVALLET, S.; FENYO, J.C. e VANDEVELDE, M.C.; Polymer Bulletin, 21, 517, 1989.
- 95- BRADFORD, M.M.; Analytical Biochem., 72, 248, 1976.
- 96- ROBINSON, T., Plant Sci. Lett., 15, 211, 1979.
- 97- MARKS, D.L.; BUCHS BAUM, R e SWAIN, T.; Analytical Biochem, 147, 136, 1985.
- 98- MAYNARD, A.B. & LOOSLI, J.K., Animal Nutrition, McGraw - Hill, New York, 1969, apud ref. 97.

- 99- BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFREY, G.H. e MENDHAM, J.;
Análise Inorgânica Quantitativa - Vogel, 4^a ed.
Guanabara Dois S.A, R.J, 1981.
- 100- CLELAND, R.L.; WANG, J.L. e DETWEILER, D.M.,
Macromolecules, 15, 386, 1982.
- 101- ANDERSON, D.M.W.; et alli, Carbohydrate Research, 6, 97,
1968.
- 102- ZHBANOV, R.G.; I.R. Spectra of cellulose and its
Derivatives, Consultants Bureaus, New York, 1966.
- 103- STEPANOV, B; ZHBANOV, R.G. e MURUPOV, E.; Vysokomolekul
soedin, 3, 1633, 1961.
- 104- JAYME. G. & TIO, P.K.; Papier, 22, 322, 1968.
- 105- SCHWARZ, J & KIENZEL, E.; Monatsh, 88, 1017, 1957.
- 106- ROSIK, J.; KARDOSOVA, A. e KUBALA, J.; Carbohydrate
Research, 18, 151, 1971.
- 107- NAKANISHI, K. & SOLOMON, P.H. - Infrared Absorption
Spectroscopy, 2^a ed. Holden - Day, Inc., Oakland,
1977.
- 108- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. e MORRILL, T.C.;
Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,
3^a ed, Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1979.
- 109- Atlas of Polymer and Plastic Analysis, vol. 2 , 2^a ed,
Carl Hanser Verlag, Munich, 1988.
- 110- ROSS, S.D.; Inorganic Infrared and Raman Spectra,
165 - 169, McGraw - Hill Book Co. Ltda., New York,
1972.

- 111- CATTERICK, J. e THORNTON, P.; Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 20, 337, 1977.
- 112- NAKAMOTO, K.; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2^a ed., Wiley - Interscience, New York, 1970.
- 113- DEFAYE, J. e WONG, E., Carbohydrate Research 150, 221, 1986.
- 114- GORIN, P.A.J. e MAZUREK, M.; NRCC, 14432, 1212, 1974.
- 115- KOVAC, P.; ALFOLDI, J.; KOCIS, P.; PETRAKOVA, E. e, HIRSCH, J.; Cellul. Chem. Technol., 16, 261, 1982.
- 116- VINAGRADOV, G.V. e MALKIN, A. Ya.; Rheology of Polymer Viscoelasticity and Flow of Polymer, Mir Publishers, Moscou, 1980.
- 117- VAN HOLDE, K.E.; Bioquímica Física, ed. Edgar Blucher Ltda, Brasília, 1975.
- 118- Encyclopedia of Chemistry and Physics, 4^o ed. Ed. Van Nostrand Reinhold Company INC, 1984.
- 119- STAUFFER, K.R.; em Handbook of Water Soluble Gums and Resins, ed R.L. Davidson, McGraw - Hill Book Company, 1980, cap 11.
- 120- SEAMAN, J.K., em Handbook of Water Soluble Gums and Resins, ed. R.L. Davidson, McGraw - Hill Book Company, 1980, cap 6.
- 121- GUISELEY, K.B.; STANLEY, N.F e WHITEHOUSE, P.A.; em Handbook of Water Soluble Gums and Resins, ed. R.L. Davidson, McGraw - Hill Book Company, 1980, cap. 5.
- 122- MEER, W.; Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, ed.

R.L. Davidson, McGraw - Hill Book Company, 1980, cap.
10.

123- COTTRELL, I.W.; KANG, S. e KOVACS, P., em Handbook of
Water-Soluble Gums of Resins, ed. R.L. Davidson,
McGraw - Hill Book Company, 1980, cap. 24.

124- Handbook of Chemistry and Physics, 52^o ed, Ed. The
Chemical Rubber Co. 1971 - 72.

125- MEER, W.; Handbook of Water - Soluble Gums and Resins,
ed. R.L. Davidson., Mc Graw - Hill Book Company,
1980, Cap.7.