



UNICAMP

BRUNA CASTRO PORTO

**EFEITO DA ALTA PRESSÃO DINÂMICA NAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DA GOMA DO CAJUEIRO (*Anacardium
occidentale* L.)**

CAMPINAS

2013



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

BRUNA CASTRO PORTO

**EFEITO DA ALTA PRESSÃO DINÂMICA NAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DA GOMA DO CAJUEIRO (*Anacardium occidentale* L.)**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cristianini

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Tecnologia de
Alimentos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA BRUNA CASTRO PORTO
E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARCELO CRISTIANINI

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

P838e Porto, Bruna Castro, 1987-
Efeito da alta pressão dinâmica nas propriedades tecnológicas da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) / Bruna Castro Porto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Marcelo Cristianini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Goma do cajueiro. 2. Alta pressão dinâmica. 3. Homogeneização à alta pressão. 4. Emulsões óleo em água. 5. Goma arábica. I. Cristianini, Marcelo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Effect of dynamic high pressure (DHP) on the technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.)

Palavras-chave em Inglês:

Cashew tree gum

Dynamic high pressure

High pressure homogenization

Oil-in-water emulsions

Arabic gum

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Marcelo Cristianini [Orientador]

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Pedro Esteves Duarte Augusto

Data da defesa: 27-03-2013

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Cristianini
(DTA / FEA / UNICAMP)
(Orientador; Membro Titular)

Prof. Dr. Carlos R. Ferreira Grosso
(DEPAN / FEA / UNICAMP)
(Membro Titular)

Prof. Dr. Pedro Esteves Duarte
(COTUCA / UNICAMP)
(Membro Titular)

Prof. Dr. Flavio Luis Schmidt
(DTA / FEA / UNICAMP)
(Membro Suplente)

Dr. Mark Alexandrow Franchi
(SAN LEON INGREDIENTES)
(Membro Suplente)

“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

A DEUS e aos meus PAIS, dedico.

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado a vida e iluminado o meu caminho por toda minha existência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Cristianini, pela paciência, compreensão, apoio, orientação e amizade.

À banca examinadora Prof. Dr. Carlos Grosso, Prof. Dr. Pedro Augusto, Dr. Mark Franchi e Prof. Dr. Flávio Schmidt pela disponibilidade, apoio, valiosas correções e ensinamentos.

À FEA/Unicamp por ser referência na área de alimentos e abrir suas portas para estudantes de outros estados que sonham em adentrar essa instituição.

À FAPESP pelo incentivo a pesquisa e financiamento do projeto.

Ao CNPq pela bolsa de estudos que me foi concedida durante o programa de Mestrado.

Aos meus pais José Carlos e Eliane Luiza que, pela graça de Deus, ofertaram-me o dom da vida, o que se tornou fonte recíproca de amor, carinho e compreensão.

Às minhas irmãs Andréa, Luciana, Liliane e Lilian e a minha prima Carol pelo amor, companheirismo, amizade, incentivo, lealdade e compreensão.

Ao meu padrasto Arnaldo pelo amor, incentivo, amizade e ensinamentos. A minha madrastra Zirlaneide pelo amor, incentivo e amizade.

À minha bisavó (Raimunda), aos meus avós (Altina, Udinha e Isaías) e tias-avós (Rosely e Guiomar) pelo amor, incentivo, carinho, zelo e paciência. À voinha Altina e vó Mundoca (*in memoriam*) que no céu intercedem por mim e ficam felizes com minhas conquistas.

Aos meus leais “onipresentes” amigos Jessika e Natan pelo amor, amizade, cumplicidade, lealdade, compreensão, incentivo e presença constante mesmo que a quase 3 mil km de distância.

À família campineira cearense (Talita, Wellington, Ana Laura, Ruann, Cinthia, Aliciane, Mirela e Fran) pelo amor, amizade, apoio, incentivo, companheirismo e compreensão.

Aos meus amigos de laboratório Miguel, Pedro, Alline, Bruno, Thiago, Leandro, Mirian, Letícia e Thales pela amizade, ensinamentos, companheirismo, incentivo, apoio na adversidade e alegria coletiva.

Ao Rafael que apesar de nossos caminhos terem se cruzado recentemente, seu companheirismo, amor, incentivo e amizade me ajudaram a chegar até aqui.

Aos meus amigos de tempo de colégio, em especial a Érika, Rafaella e Lorena. Aos meus amigos de faculdade, em especial Carol, Carine e Elígenes. Aos meus amigos de laboratório de Microbiologia de Alimentos da EMBRAPA-Agroindústria Tropical, em especial Karine, Ana Paula, Bel, Dani, Cris, Valéria, Bárbara, Aline, Edilson e Luciana. Às mães de minhas amigas que se tornaram minhas amigas e a quem carinhosamente chamo-as de tias Martinha, Graça, Teresa e Raquel. Ao meu amigo Danni. Aos meus cunhados Marco e Márcio pelo apoio, incentivo e amizade. Aos meus sobrinhos Cecília, Raul, Márcio Filho e Artur que são a alegria da minha vida. Aos amigos Miguel Arraes e Telma pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos doutores e pesquisadores da EMBRAPA - Agroindústria Tropical Fátima Borges, Terezinha Feitosa, Régia, Laura Maria Bruno, Nédio, Henriette Azeredo, Antônio Calixto e Ingrid Moraes. Em especial as pesquisadoras Fátima Borges e Terezinha Feitosa pela orientação, apoio, amor e amizade e aos pesquisadores Henriette e Calixto pela doação do exsudado bruto do cajueiro.

À Família Campineira representada por Diana, Laura, Adriana, Guilherme, Ludmilla, Simone, Geórgia, Laís e Lígia pelo apoio, incentivo, companheirismo e amizade.

Aos técnicos e pesquisadores Yara, Alessandra, Zé Roberto, Chiu, Renato, Renata, Ana Khon e Adauto pela ajuda, compreensão e disponibilidade.

Aos bibliotecários Bianca e Geraldinho pela amizade, compreensão e disponibilidade. Aos secretários Marlene, Tânia, Leonardo, Cosme e Marcos pela compreensão e disponibilidade.

E a todos os outros que contribuíram, incentivaram e acreditaram no meu potencial e que os nomes escaparam-me da memória.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fragmento estrutural da goma arábica (<i>Acacia senegal</i>): G (D-galactopiranosse), A (L-arabinofuranose), U (ácido D-glucurônico), A _p (L-arabinopiranosse), U _m (ácido D-4-O-metilglucurônico), R-L-ramnose e ligações glicosídicas: — = β-1,3-, → = β-1,6-, ⇨ = α-1,4- (Street e Anderson, 1983).....	14
Figura 1.2. Um possível fragmento estrutural da goma do cajueiro: R (D-manose, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose ligadas por ligações 1,2-), R" (D-glicose ou D-ácido glicurônico) e gal (galactose) (Anderson et al., 1974).....	17
Figura 1.3. Esquema de uma válvula de homogeneização.....	21
Figura 2.1. Diagrama de fluxo do processo de purificação.....	50
Figura 2.2. Processo de purificação da goma do cajueiro. (A) Exsudado bruto do cajueiro. (B) Impurezas e gel insolúvel obtidos após centrifugação. (C) Precipitação da goma em álcool. (D) Goma obtida após secagem em estufa.....	54
Figura 2.3. Rendimento obtido com o processo de purificação utilizando 4 e 10% (m/v) de exsudado bruto na etapa de dissolução.....	55
Figura 2.4. Medida de carga elétrica da goma do cajueiro em solução no pH de 2 a 8.....	58
Figura 2.5. Comportamento ao fluxo (25°C) de soluções de goma do cajueiro (5, 10, 15 e 20%) e de goma arábica (10%).....	59
Figura 2.6. Variação de “k” e “n” em função da concentração de goma.....	61
Figura 2.7. Solubilidade da goma arábica e goma do cajueiro a 30, 60 e 90°C: GC (goma do cajueiro) e GA (goma arábica).....	63
Figura 2.8. CAA da goma do cajueiro e goma arábica a 30, 60 e 90°C: GC (goma do cajueiro) e GA (goma arábica).....	65

Figura 2.9. CAO das gomas arábica e do cajueiro: GA (goma arábica) e GC goma do cajueiro.....	67
Figura 3.1. Solubilidade a 30°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização e métodos de secagem.....	87
Figura 3.2. Solubilidade a 30°C da goma do cajueiro liofilizada processada a diferentes pressões de homogeneização.....	88
Figura 3.3. CAA a 30°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização e métodos de secagem.....	89
Figura 3.4. Curvas de fluxo (25°C) das gomas processadas por APD. σ e γ são tensão de cisalhamento e taxa de deformação, respectivamente.....	92
Figura 3.5. Variação do índice de consistência (k) da goma do cajueiro com o aumento na pressão de processo.....	93
Figura 3.6. Variação do índice de comportamento (n) da goma do cajueiro com o aumento na pressão de processo.....	94
Figura 3.7. Variação dos índices de comportamento (n) e de consistência (k) da goma do cajueiro com o aumento de pressão de processo.....	95
Figura 3.8. Solubilidade a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de processo.....	100
Figura 3.9. CAA a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização.....	102
Figura 3.10. CAO a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de processo.....	105
Figura 4.1. Formação da pré-emulsão em homogeneizador rotor estator.....	121
Figura 4.2. Emulsões produzidas com os quatro emulsificantes (tempo zero).....	122

Figura 4.3. Indicação da localização da camada soro.....	125
Figura 4.4. Distribuição de tamanho de partícula: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	129
Figura 4.5. Microscopia óptica das emulsões: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	130
Figura 4.6. Curvas de escoamento das emulsões a 25°C: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	134
Figura 4.7. Índice de comportamento das emulsões produzidas com diferentes emulsificantes: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	136
Figura 4.8. Índice de consistência das emulsões produzidas com diferentes emulsificantes: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	137
Figura 4.9. Índice de cremeação das emulsões em sete dias de armazenamento: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).....	141
Figura 4.10. Liberação de soro das emulsões com goma do cajueiro não processada (GC) após cinco dias de armazenamento.....	142
Figura 4.11. Liberação de soro e formação de creme das emulsões com goma arábica após sete dias de armazenamento.....	143
Figura 4.12. Índice de cremeação (recalculado) das emulsões em sete dias de armazenamento. GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do	

cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).....144

Figura 4.13. Emulsões produzidas com os quatro diferentes emulsificantes (dia 7): GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).....145

Lista de Tabelas

Table 2.1. Composição química da goma do cajueiro (<i>A. occidentale</i>) obtida de diferentes regiões.....	56
Tabela 2.2. Parâmetros do modelo das dispersões de goma do cajueiro.....	62
Tabela 3.1. Parâmetros do modelo das soluções de goma do cajueiro submetidas ao processamento por APD.....	98
Tabela 4.1 Medidas de tamanho médio das gotículas da emulsão e índice de dispersão dessas gotículas.....	127
Tabela 4.2. Resultados de potencial zeta em pH 3,4-3,7, condutividade elétrica e turbidez das emulsões.....	138

Sumário

Resumo	1
Abstract	3
Capítulo 1. Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica	5
1.1. Introdução	7
1.2. Objetivos	10
1.3. Revisão Bibliográfica	11
1.3.1. Gomas	11
1.3.1.1. Exsudado de plantas	12
1.3.1.1.1. Goma arábica	13
1.3.1.1.2. Goma do cajueiro	15
1.3.1.2. Gomas modificadas	18
1.3.1.2.1. Alta pressão dinâmica (APD)	19
1.3.1.2.1.1. Efeito da APD nos polissacarídeos	22
1.3.2. Emulsões	25
1.3.2.1. Como são formadas	26
1.3.2.2. Agentes emulsificantes	27
1.3.2.2.1. Critérios para uma substância se tornar um emulsificante	29
1.3.2.3. Estabilidade das emulsões	29
1.4. Referências Bibliográficas	31

Capítulo 2. Goma do cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> L.): purificação, caracterização e aspectos funcionais.....	41
Resumo	43
Abstract	45
2.1. Introdução	47
2.2. Material e métodos.....	49
2.2.1. Material	49
2.2.2. Obtenção da goma purificada	49
2.2.3 Composição centesimal.....	51
2.2.4 Potencial zeta e ponto isoelétrico (PI).....	51
2.2.5 Reologia.....	51
2.2.6 Solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA).....	52
2.2.7 Capacidade de absorção de óleo (CAO)	53
2.2.8 Análises estatísticas	53
2.3 Resultados e discussão	54
2.3.1 Obtenção da goma purificada	54
2.3.2 Composição centesimal.....	56
2.3.3 Potencial zeta e ponto isoelétrico (PI).....	57
2.3.4. Reologia.....	59
2.3.5. Solubilidade	62

2.3.6. Capacidade de absorção de água (CAA)	64
2.3.7. Capacidade de absorção de óleo (CAO)	66
2.4. Discussões gerais	68
2.5. Conclusões	68
2.5. Referências Bibliográficas.....	69
Capítulo 3. Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas características tecnológicas da goma do cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> L.)	75
Resumo	77
Abstract	79
3.1. Introdução	81
3.2. Material e Métodos.....	83
3.2.1. Material	83
3.2.2. Intervalo de pressão de homogeneização (APD) e processo de secagem	83
3.2.2.1. Preparo da solução de goma.....	84
3.2.2.2. Aplicação da APD	84
3.2.2.3. Métodos de secagem.....	84
3.2.3. Efeito da APD nas características tecnológicas da goma do cajueiro ..	84
3.2.3.1. Reologia.....	84
3.2.3.2. Solubilidade e capacidade de absorção de água	85
3.2.3.3. Capacidade de absorção de óleo	86

3.2.4. Análises estatísticas	86
3.3. Resultados e discussão	87
3.3.1. Ensaio preliminares para a escolha do intervalo de pressão de homogeneização e processo de secagem.....	87
3.3.2 Efeito da APD nas características funcionais da goma do cajueiro	90
3.3.2.1 Reologia.....	91
3.3.2.2 Solubilidade	99
3.3.2.3 Capacidade de absorção de água (CAA)	102
3.3.2.4 Capacidade de absorção de óleo (CAO)	104
3.4. Conclusões	106
3.5. Referências	106
CAPÍTULO 4. Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro	111
Resumo	113
Abstract	115
4.1. Introdução	117
4.2. Material e Métodos.....	119
4.2.1. Material	119
4.2.1.1. Escolha dos materiais.....	119
4.2.2. Preparo da emulsão.....	120

4.2.3. Medida de tamanho médio de gotículas e distribuição de tamanho de partículas (DTP).....	122
4.2.4. Observação microscópica.....	123
4.2.5. Reologia.....	123
4.2.6. Potencial zeta e condutividade elétrica.....	124
4.2.7. Índice de cremeação.....	124
4.2.8. Turbidez.....	125
4.2.9. Análises estatísticas	126
4.3. Resultados e discussão	126
4.3.1. Medida de tamanho médio de gotículas e Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)	126
4.3.2. Reologia.....	133
4.3.3. Potencial zeta, condutividade elétrica e turbidez.....	138
4.3.4. Índice de cremeação.....	140
4.4. Conclusões	146
4.5. Referências	146
Conclusões Gerais	153
Sugestões de trabalhos futuros.....	157

Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades tecnológicas da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

Resumo

A goma do cajueiro (GC) é um produto isolado do exsudado bruto do cajueiro e tem sido mencionada como uma possível alternativa a substituir a goma arábica na indústria de alimentos. A alta pressão dinâmica (APD) é apresentada como uma opção a modificação física dos polissacarídeos a fim de melhorar suas propriedades tecnológicas. Dessa forma, o trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da APD nas características tecnológicas da GC. O exsudado bruto foi purificado e a goma caracterizada quanto à composição centesimal, potencial zeta e reologia. Em seguida GC nativa (sem processamento-controle) e processada a APD foram investigadas quanto suas características tecnológicas (solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA) nas temperaturas 30, 60 e 90°C, capacidade de absorção de óleo (CAO), reologia e propriedades emulsificantes) comparando-as com os resultados obtidos para goma arábica (GA). A GC apresentou 10,5% de umidade, 0,8% de cinzas, 0,9% de proteínas, 0,01% de lipídios e 87,7% de carboidratos. O ponto isoelétrico encontrado foi de 3,2. A CAA para a GC controle foi no mínimo 50% maior que a da GA em todas as temperaturas avaliadas. Entretanto, apresentou CAO 35% menor, solubilidade 4% menor e consistência inferior. A APD aumentou a solubilidade da GC em 5% a 30°C, 4% a 60°C e 12% a 90°C, e reduziu a CAA em 66% a 30°C, 44% a 60°C e 25% a 90°C. A APD também reduziu a CAO da GC em 63%. Quanto as características reológicas, o processamento da GC por APD a 30 MPa quando comparada com a GC controle resultou em diminuição do índice de consistência (k) em 69% e elevação do índice de fluxo (n) em 16%, aproximando o comportamento ao fluxo da goma ao de um fluido Newtoniano. O efeito da APD nas emulsões produzidas com GC promoveu redução de 14% no diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$) e 17% no diâmetro médio de área superficial ($D_{3,2}$). O potencial zeta permaneceu constante quando a GC foi processada a 20 MPa, mas reduziu

quando processada a 40 MPa. A reologia das emulsões permaneceu constante, já o processamento com APD melhorou a estabilidade da emulsão (menor índice de cremeação e maior turbidez). A turbidez das emulsões aumentou em 25%. Por fim, conclui-se que a GC apresenta boa capacidade de absorção de água, alta solubilidade em água (acima de 80%), baixa capacidade de absorção de óleo e baixa viscosidade aparente mesmo em soluções mais concentradas (20% m/v) quando comparada com a goma arábica. A APD é capaz de modificar as características tecnológicas da GC (solubilidade, CAA, CAO e reologia) e melhorar suas propriedades emulsificantes (menor tamanho médio de partículas, maior turbidez e redução no índice de cremeação).

Palavras-chave: goma do cajueiro, alta pressão dinâmica, homogeneização à alta pressão, caracterização físico-química, aspectos tecnológicos e goma arábica.

Effect of dynamic high pressure (DHP) on the technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.)

Abstract

The cashew tree gum (CG) is a product isolated by exudate of cashew tree and has been mentioned as possible replacer to arabic gum in food industry. The dynamic high pressure (DHP) is presented as option to physical modification on polysaccharides to improve their technological properties. Thus, this work aimed to evaluate the effect of DHP on technological properties of CG. The exudate was purified and centesimal composition, zeta potential and rheology of the gum were determined. After that, native CG (without processing-control) and processed at DHP were evaluated in terms of its technological properties (solubility and water absorption capacity (WAC) at 30, 60 and 90°C, oil absorption capacity (OAC), rheology and emulsifying properties) comparing it with the results obtained from arabic gum (AG). CG presented 10,5% of moisture, 0,8% of ash, 0,9% of proteins, 0,01% of fat and 87,7% of carbohydrates. The isoelectric point encountered was 3,2. The WAC for the control CG was at least 50% higher than AG in all temperatures evaluated. However, it presented lower values regarding to OAC (35%), solubility (4%) and consistency. The DHP increased the solubility of CG in 5% at 30°C, 4% at 60°C and 12% at 90°C, decreased the WAC in 66% at 30°C, 44% at 60°C and 25% at 90°C. The DHP decreased the OAC of CG in 63% as well. In terms of rheological characteristics, the processing of CG by DHP at 30 MPa when compared with control CG resulted in decrease of consistency index (k) with a increment of pressure in 69% and elevation of flow index (n) in 16%, making the behavior to the gum flow closer to the Newtonian fluid. The effect of DHP on CG emulsions resulted in a reduction of 14% on average volumetric diameter ($D_{4,3}$) and 17% on average superficial area diameter ($D_{3,2}$). The zeta potential remained constant when the GC was processed at 20 MPa, but decreased when processed at 40 MPa. The rheology of the emulsions remained constant, but the processing with APD improved emulsion stability (lower creaming

index and higher turbidity). The turbidity of emulsions increased in 25%. Finally, CG presented good WAC, high solubility (up 80%), low OAC and low apparent viscosity even in more concentrated solutions (20% w/v) when compared with arabic gum. The DHP is capable to modify the technological properties of CG (solubility, WAC, OAC and rheology) and improve their emulsifying properties (lower average particle size and creaming index and higher cloudiness).

Keywords: cashew tree gum, dynamic high pressure, high pressure homogenization, physicochemical characterization, technological aspects and arabic gum.

Capítulo 1. Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica

1.1. Introdução

O Brasil é um reconhecido produtor de substâncias naturais de importância internacional por apresentar uma extensa biodiversidade e características de solo e clima favoráveis a sua produção. Exsudados de plantas são um material pegajoso secretado pela planta como mecanismo de proteção (BeMiller e Huber, 2010) e sua produção ocorre de forma espontânea (devido aos estresses das condições ambientais principalmente em períodos secos), ou de forma induzida (através de incisões feitas no tronco de árvores ou arbustos). Goma arábica (*Acacia senegal* L. Willd.), tragacanto (*Astragalus gummifer* Labill), caraia (*Sterculia urens* Roxb.) e goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) são exemplos de gomas obtidas de exsudado de plantas, seguras para consumo humano. A goma do cajueiro é comparável em muitos aspectos com a goma arábica (Paula e Rodrigues, 1995) e apresenta potencial para substituí-la em suas aplicações (Rosenthal, 1951; Lima et al., 2002), porém não há estudos que comparem suas propriedades emulsificantes em emulsões para bebidas, área de principal atuação da goma arábica na indústria de alimentos.

O Brasil tem capacidade de produzir quantidade superior a 47 mil toneladas de exsudado bruto de cajueiro por ano. Um processo de purificação com baixo rendimento gera 50% de goma purificada, o total obtido corresponde a valor 3,5 vezes maior que o importado em goma arábica no ano de 2008 (6,7 mil toneladas) (Cunha et al., 2009). Somente no ano de 2007, o Brasil importou 111 milhões de dólares em polissacarídeos e exportou 70 milhões (US\$) (Cunha et al., 2009). A simplicidade do processo de exsudação e purificação, juntamente com a quantidade de estudos que evidenciam sua capacidade tecnológica e possibilidade de produção comercial elevada são características importantes que fazem da goma do cajueiro uma excelente opção econômica, sobretudo para o Nordeste brasileiro, responsável pela maior área plantada de cajueiro (99%) do país (Leite e Pessoa, 2004).

Em alimentos, as gomas são utilizadas no melhoramento e manutenção das características reológicas dos produtos: textura, viscosidade, consistência,

aspecto e corpo. Dentre os efeitos secundários estão estabilização de emulsões, suspensão de partículas, controle de cristalização de açúcares, inibição de sinérese, encapsulação e formação de filmes (Dziezak, 1991). A ação das gomas ocorre basicamente pela capacidade de retenção de água e aumento de consistência ao dissolver ou dispersar esses polímeros em água (Dziezak, 1991).

Polissacarídeos naturais são frequentemente modificados com processos químicos, físicos e/ou bioquímicos, gerando uma diversidade de novos produtos com propriedades funcionais completamente diferentes das apresentadas pelo material de origem. Em muitos casos é possível atribuir a um determinado polissacarídeo propriedades de outro polissacarídeo, tornando admissível a substituição de uma goma de alto preço por outra de valor inferior com propriedades semelhantes ou superiores (Towle e Whistler, 1993).

A alta pressão dinâmica (APD) tem como princípio uma homogeneização convencional, entretanto, trabalha com pressões mais elevadas o que a torna uma tecnologia bastante promissora na indústria de alimentos. O efeito primordial da APD sobre os alimentos e substâncias que os contém não se deve ao princípio de *Le Chatelier*, mas sim aos fenômenos de cavitação, turbulência e cisalhamento que ocorrem com a passagem do fluido pela válvula de homogeneização, resultando em modificação estrutural. A intensidade desses fenômenos será mais ou menos intensa de acordo com a magnitude da pressão aplicada e número de passagens. Atualmente, a APD tem sido aplicada na inativação de micro-organismos, rompimento de ligações interativas não covalentes de proteínas e enzimas, redução de peso molecular de polissacarídeos, alteração de atividade enzimática e modificações de propriedades de polpas, sucos e produtos lácteos.

Vários estudos abordam o efeito da APD sobre os polissacarídeos: Silvestri e Gabrielson (1991), Lagoueyte e Paquin (1998), Floury et al. (2002), Kasai et al. (2003), Modig et al. (2006), Al-Assaf et al. (2009), Kivelä et al. (2010), Villay et al. (2012) e Laneuville et al. (2013). Contudo não foram encontrados trabalhos que avaliassem a consequência desse efeito sobre as propriedades emulsificantes dos mesmos e nem estudos que abordem o efeito da APD na goma do cajueiro. Dessa forma, a necessidade em realizar mais estudos que avaliem o

efeito da APD nas propriedades tecnológicas de outros polissacarídeos, como a goma do cajueiro, impulsionou o presente estudo.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo geral estudar o efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades tecnológicas da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.).

Os objetivos específicos foram:

- Aperfeiçoar o processo de purificação da goma do cajueiro (Capítulo 2);
- Caracterizar química (composição centesimal), física (potencial zeta e ponto isoelétrico) e tecnologicamente (solubilidade, capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo e reologia) a goma do cajueiro (Capítulo 2);
- Comparar a goma do cajueiro com a goma arábica em suas propriedades tecnológicas (solubilidade, capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo e reologia) (Capítulo 2);
- Avaliar o efeito da APD nas características tecnológicas (solubilidade, capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo e reologia) da goma do cajueiro (Capítulo 3);
- Avaliar as propriedades emulsificantes (tamanho médio de gotículas e distribuição de tamanho de partículas, reologia, turbidez, potencial zeta, microscopia óptica, condutividade elétrica e cremeação em emulsões) da goma do cajueiro (sem processamento e submetida ao processo por APD) em comparação à goma arábica (Capítulo 4).

1.3. Revisão Bibliográfica

1.3.1. Gomas

Gomas são moléculas hidrofílicas ou hidrofóbicas de alto peso molecular que produzem géis ou soluções altamente viscosas ou soluções de baixo conteúdo de substâncias secas em solvente apropriado (Whistler, 1993). A indústria apresenta tecnicamente o termo goma a polissacarídeos oriundos de plantas (algas, sementes e exsudado de árvores), micro-organismos (Whistler, 1993; Garcia-Cruz, 2001; Lima et al., 2002; Sciarini et al., 2009) ou provenientes de modificações químicas dos polissacarídeos naturais (Garcia-Cruz, 2001) dispersíveis em água quente ou fria para produzir misturas consistentes ou soluções (Whistler, 1993; Lima et al., 2002).

Na indústria de alimentos as gomas, que também são chamadas de hidrocolóides, têm a finalidade de melhorar e manter as características reológicas dos produtos, tais como textura, viscosidade, consistência, aspecto e corpo. Sua ação ocorre basicamente pela retenção de água e aumento de consistência dissolvendo ou dispersando esses polímeros em água (Dziezak, 1991), e através da interação entre moléculas do mesmo polissacarídeo ou com diferentes substâncias presentes no mesmo meio (Whistler, 1993). Outras aplicações são seus efeitos secundários incluindo estabilização de emulsões, suspensão de partículas, controle da cristalização de açúcares, inibição de sinérese, encapsulação e formação de filmes. Poucas gomas têm a capacidade de formar gel ou possuem propriedades emulsificantes (Dziezak, 1991). Como exemplo, tem-se a goma carragena que é um dos agentes formadores de gel mais comum em sobremesas lácteas e a goma arábica que é conhecidamente utilizada como emulsificante.

A maior parte do peso seco de uma planta consiste de polissacarídeos, contudo isso não significa que possam ser obtidos em abundância, a baixo custo (Whistler, 1993), bem como que interessem para algo (como por exemplo a lignina). Os processos de extração e purificação das gomas, embora na sua maioria sejam simples, têm custos elevados e fazem com que apenas algumas

plantas ou partes delas (ricas no polissacarídeo desejado e que tenham processo de extração bastante simplificado) sejam utilizadas (Whistler, 1993). As gomas de exsudados têm a vantagem de serem facilmente extraídas, já que o processo de exsudação ocorre espontaneamente em condições de estresses ou através de incisões feitas no tronco das árvores ou arbustos.

1.3.1.1. Exsudado de plantas

Exsudado de plantas é um fluido que escorre do tronco da árvore quando injuriada naturalmente ou de forma proposital, é pegajoso e endurece quando exposto ao ar (Nussinovitch, 2010) para selar feridas e proteger a planta de infecções e dessecação (BeMiller e Huber, 2010)

A maior produção de exsudado ocorre em períodos secos (alta temperatura e baixa umidade), devido às condições ambientais serem estressantes à planta (Nussinovitch, 1997). As plantas que produzem gomas comerciais geralmente são arbustos ou árvores de crescimento baixo (Whistler, 1993). A colheita é feita manualmente, geralmente por trabalhadores nativos, em países onde os custos com mão de obra são muito baixos (Whistler, 1993). Após a colheita, os exsudados são levados para áreas centrais de coleta onde são selecionados manualmente, embalados e enviados aos compradores (Whistler, 1993).

Grande parte do custo para obtenção das gomas a partir de exsudados de plantas não está somente no processo de purificação, mas também no trabalho de coleta. Enquanto os custos trabalhistas permanecerem baixos na maioria dos países tropicais onde os exsudados são produzidos, o custo inicial da goma permanecerá baixo, no entanto, se houver um aumento salarial nessas regiões, o preço do exsudado apresentará aumento significativo (Whistler, 1993). Os países tropicais estão enfrentando uma fase de crescimento econômico e cultural que acabam por elevar os padrões de vida dos habitantes, tornando necessárias buscas por matérias-primas alternativas, ou uso de tecnologias que aumentem a eficiência de insumos de baixa qualidade ou de substâncias que já apresentam funcionalidade comprovada.

Goma arábica (*Acacia senegal* L. Willd.), tragacanto (*Astragalus gummifer* Labill), caraia (*Sterculia urens* Roxb.) e goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) são exemplos de gomas obtidas de exsudado de plantas, seguras para consumo humano.

A goma do cajueiro é comparável em muitos aspectos com a goma arábica (Paula e Rodrigues, 1995) e apresenta potencial para substituí-la em suas aplicações (Rosenthal, 1951; Lima et al., 2002), porém não há estudos que comprovem as propriedades emulsificantes da goma do cajueiro em emulsões líquidas, principal aplicação da goma arábica na indústria de alimentos.

1.3.1.1.1. Goma arábica

A goma arábica é um heteropolissacarídeo ácido ramificado com peso molecular de 6×10^5 Da (Aoki et al, 2007) proveniente de árvores Acácia presentes nas regiões tropicais e subtropicais do mundo, onde Sudão e Nigéria são os países que apresentam maior produção (Islam et al., 1997; BeMiller e Huber, 2010). O abastecimento de goma arábica no mundo depende de condições incoercíveis como economia, clima e política da região (Yadav et al., 2007; Leathers et al., 2009), tornando necessária a busca por substitutos em suas aplicações.

A composição centesimal da goma arábica consiste de aproximadamente 2% de proteínas do seu peso total e composição polissacarídica aproximada de 44% de galactose, 24-27% de arabinose e 13% de ramnose. Além disso, contém 14-14,5% de ácido glicurônico e 1,5% de ácido metil-glicurônico (Islam et al., 1997; BeMiller e Huber, 2010). De acordo com sua composição química, a goma arábica é dividida em três grandes frações: proteína arabinogalactana (10%), arabinogalactana (88%) e glicoproteína (1,24%) (Al-Assaf et al., 2009), onde arabinogalactana consiste de um dissacarídeo formado pelos dois monossacarídeos arabinose e galactose.

Como todo produto de origem vegetal, a composição centesimal da goma arábica pode variar com o solo, estação do ano, idade da planta, localização geográfica, dentre outros fatores. Ao se observar um fragmento estrutural de goma

arábica (Figura 1.1), pode-se observar uma estrutura ramificada com predominância dos monossacarídeos galactose e arabinose ligados por ligações glicosídicas β -1,6.

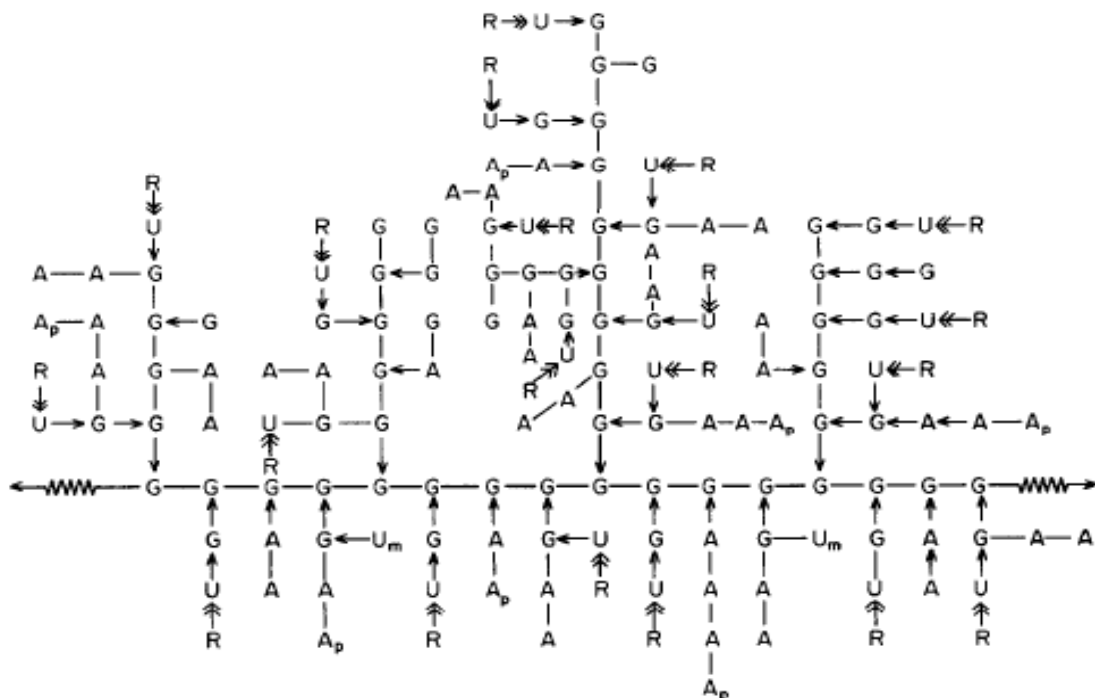


Figura 1.1. Fragmento estrutural da goma arábica (*Acacia senegal*): G (D-galactopiranosose), A (L-arabinofuranose), U (ácido D-glucurônico), A_p (L-arabinopiranosose), U_m (ácido D-4-O-metilglucurônico), R (L-ramnose) e ligações glicosídicas: — = β -1,3-, \rightarrow = β -1,6-, \Rightarrow = α -1,4- (Street e Anderson, 1983).

A goma arábica é um biopolímero anfifílico, assim como alguns outros emulsificantes que são proteínas ou polissacarídeos. Dentre as várias aplicações que a goma arábica apresenta na indústria de alimentos, destaca-se a atuação como emulsificante na indústria de refrigerantes de sabores cítricos (Castellani, 2010). A principal fração responsável por tal funcionalidade é a proteína arabinogalactana (PAG) que é capaz de se adsorver sobre as gotículas de óleo prevenindo a agregação entre elas (Aoki et al, 2007). A goma arábica possui capacidade de reduzir a tensão interfacial óleo/água permitindo que haja uma mistura desses dois líquidos imiscíveis. Além disso, a pequena quantidade de

lipídeos que apresenta, possui um papel importante na sua atividade emulsificante (Nussinovitch, 2010).

Outra aplicação da goma arábica está na capacidade emulsificante e estabilizante na indústria de panificação (BeMiller e Huber, 2010). Ademais, mais de 50% do suprimento mundial de goma arábica são destinados à produção de doces (caramelos, balas de goma e pastilhas), onde atua na prevenção de cristalização da sacarose e na emulsificação e distribuição dos componentes de gordura (BeMiller e Huber, 2010).

1.3.1.1.2. Goma do cajueiro

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é uma espécie de planta frutífera pertencente à família *Anacardiaceae* largamente presente no Nordeste brasileiro. Apesar de originário do Brasil, o cajueiro foi espalhado por diversas regiões da África e Ásia em decorrência do seu valor alimentício e medicinal, bem como da fácil adaptação em solos pouco dotados de nutrientes. As maiores áreas plantadas de cajueiro do mundo estão no Brasil, Índia, Vietnã e Nigéria (Parreiras, 2007).

A cultura brasileira do cajueiro na região Nordeste ocupa uma área de 670 mil hectares que representa 99% da sua área total, sendo os estados do Ceará, Piauí, Maranhão, Bahia, Pernambuco e Rio Grande do Norte os mais representativos e que apresentam maior potencial de expansão (Leite e Pessoa, 2004).

O agronegócio do caju promove ocupação de mais de 200 mil pessoas no campo por ocasião da colheita dos frutos e mais 15 mil empregos na indústria (Leite e Pessoa, 2004). A castanha, fruto do cajueiro, é a parte mais importante em termos comerciais. Dela aproveita-se a amêndoa da castanha de caju (ACC) e o líquido da casca da castanha (LCC) (Parreiras, 2007). O pedúnculo também apresenta elevada contribuição comercial na produção de sucos, xarope, farinha de caju e ração animal (Leite e Pessoa, 2004).

O avanço tecnológico conquistado nos últimos anos permite ampliar significativamente o agronegócio do caju, mediante a exploração de novos

produtos e desenvolvimento de ações voltadas em promover maior agregação de valor aos produtos do cajueiro (Leite e Pessoa, 2004). Destacando a importância de investir-se na goma do cajueiro e em métodos de modificação que melhorem suas características tecnológicas.

Cunha et al. (2009) estudaram o estado atual do conhecimento científico dos polissacarídeos da biodiversidade brasileira e pontuaram o potencial de produção do Brasil, e a necessidade de aplicação industrial desses polissacarídeos no país como meios a serem explorados. A goma do cajueiro apresenta grande possibilidade de produção industrial, por possuir extensa área cultivada de cajueiro e simplicidade no processo de exsudação. A produção média de exsudado/planta/ano do cajueiro é de 700 g (Bandeira, 1991). Dessa forma, considerando que o adensamento médio é de 100 plantas/hectare, que o Brasil possui uma área plantada de 676 mil hectares e que em um processo de purificação de baixo rendimento obtém-se 50% de goma, a possibilidade de produção de goma do cajueiro/ano seria de aproximadamente 23,5 mil toneladas, quantidade muito superior à importada em goma arábica no ano de 2008 (6,7 mil toneladas) (Cunha et al., 2009).

A goma do cajueiro é um heteropolissacarídeo ácido ramificado de baixa viscosidade aparente (Paula e Rodrigues, 1995) e elevado peso molecular ($1,6 \times 10^4$ Da) (Paula e Rodrigues, 1995), comparável em muitos aspectos com a goma arábica, com potencial para substituí-la em suas aplicações (Rosenthal, 1951; Lima et al., 2002). A maior produção de goma do cajueiro ocorre em períodos secos, devido aos estresses das condições ambientais (Gyedu-Akoto et al., 2007).

A composição centesimal da goma do cajueiro e de outros produtos vegetais, assim como foi mencionado para a goma arábica, também varia de acordo com o local de origem, época do ano, condições ambientais, dentre outras características.

A composição centesimal da goma de cajueiro consiste de 7,4-11,1% de umidade, 0,15-0,5% de proteínas, 0,06% de lipídios, 0,95% de fibras, 0,9-1,7% de cinzas e 95% de carboidratos. A composição polissacarídica compreende 49-63% de galactose, 14-31% de arabinose, 7% de ramnose, 8-9% de glicose, 0-2% de

xilose, menos de 2% de outros açúcares e cerca de 5% ácido glicurônico (Anderson et al., 1974; Pinto et al., 1995; Lima et al., 2002). Quanto à composição de cinzas tem-se 0,14% de cálcio, 0,14% de magnésio, 0,005% de fósforo e 1,25% de ferro (Pinto et al., 1995; Lima et al., 2002).

A Figura 1.2 apresenta um possível fragmento estrutural de goma do cajueiro. Observa-se a goma do cajueiro também apresenta uma estrutura bastante ramificada como a goma arábica, mas que diferentemente da composição da goma arábica (predomínio dos monossacarídeos galactose e arabinose), a goma do cajueiro é composta, sobretudo, por galactose.

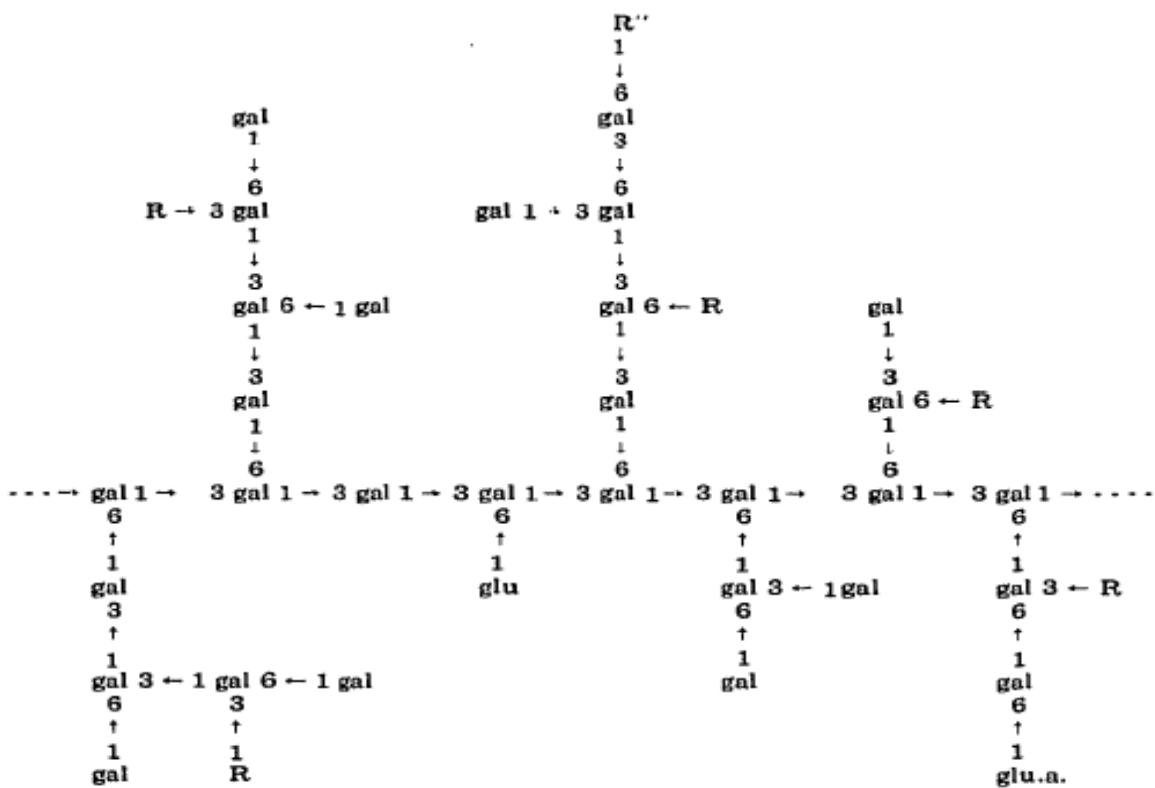


Figura 1.2. Um possível fragmento estrutural da goma do cajueiro: R (D-manose, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose ligadas por ligações 1,2-), R'' (D-glicose ou D-ácido glicurônico) e gal (galactose) (Anderson et al., 1974).

A goma do cajueiro contém 6% do complexo proteína-polissacarídeo (Nussinovitch, 2010), fração responsável pela capacidade emulsificante da goma

arábica, o que sugere uma possível aplicação da goma do cajueiro como agente emulsificante em emulsões para bebidas, característica ainda não avaliada até o presente estudo.

1.3.1.2. Gomas modificadas

Polissacarídeos naturais são frequentemente modificados por processos químicos, físicos e bioquímicos com o objetivo de melhorar suas características tecnológicas. A modificação pode ser realizada em etapas, misturando processos ou não, gerando diversidade de novos produtos com propriedades completamente diferentes das apresentadas pelo material de origem. Em muitos casos, a modificação pode produzir um efeito muito específico devido às propriedades inovadoras da nova estrutura. Além disso, é possível atribuir a um determinado polissacarídeo propriedades de outro polissacarídeo, tornando admissível a substituição de uma goma de alto valor por outra de menor valor com propriedades semelhantes (Towle e Whistler, 1993).

A distribuição de peso molecular dos polissacarídeos é um parâmetro que influencia diretamente nas suas propriedades tecnológicas como reologia, solubilidade e capacidade de absorção de água. Por esta razão muitas tentativas em controlar a uniformidade da distribuição de tamanho dessas substâncias vêm sendo realizadas na literatura recente e estão baseadas na redução de peso molecular dos polissacarídeos, a qual pode ser realizada tanto por métodos enzimáticos, quanto químicos e físicos (Villay et al., 2012).

Métodos enzimáticos apresentam bastante sucesso na despolimerização de polissacarídeos com a utilização de liases e hidrolases devido seu alto nível de especificidade (Kashyap et al., 2001; Kumar et al., 2004; Akpinar et al., 2009; Cantarel et al., 2009). Entretanto, apesar de serem técnicas simples apresentam viabilidade comercial limitada.

Métodos químicos utilizam tratamentos com ácidos, álcalis ou radicais livres, como apresentado para oligossacarídeos e polissacarídeos de baixo peso molecular (Rota et al., 2005; Guilloux et al., 2009; Jinglin et al., 2009). Porém por serem inespecíficos, podem gerar grandes quantidades de compostos e

subprodutos desinteressantes (Garna et al., 2006; Akpinar et al., 2009), além de elevados custos com reagentes, tratamento de resíduos, segurança, fazendo com que esses métodos apresentem muitas desvantagens em relação às modificações físicas e bioquímicas.

Finalmente, nos métodos físicos, técnicas das quais a alta pressão dinâmica (APD) faz parte, a despolimerização de polissacarídeos pode ser adquirida mediante tratamento mecânico, térmico e termomecânico incluindo extrusão, ultrassonicação, irradiação de micro-ondas, microfluidização e APD. As modificações físicas são muitas vezes mais desejáveis em detrimento as modificações químicas e bioquímicas por não utilizarem reagentes tóxicos e pelo menor custo de processo, respectivamente, embora as modificações físicas possam apresentar um custo inicial elevado (equipamentos).

1.3.1.2.1. Alta pressão dinâmica (APD)

A aplicação de alta pressão pode ocorrer basicamente de duas formas, através de sistemas estáticos ou dinâmicos. A homogeneização à alta pressão (HAP) ou alta pressão dinâmica (APD), assim como a microfluidização, são sistemas dinâmicos e se diferenciam do estático por trabalharem apenas com fluidos, tempos de processos muito curtos, os desenhos de equipamentos utilizados atualmente não permitem pressões tão elevadas quanto o hidrostático ou isostático e os efeitos sobre os alimentos e seus constituintes ocorrem através de forças induzidas pelos fenômenos de cavitação, cisalhamento e turbulência. Em contrapartida, o sistema estático (alta pressão hidrostática (APH) ou alta pressão isostática (API)) aplica-se tanto para sólidos quanto para fluidos, pode atingir pressões muito mais elevadas, os tempos de processos podem durar minutos ou mais e o efeito das transformações sobre os produtos é ocasionado pela pressão (Princípio de *Le Chatelier*).

A aplicação de alta pressão hidrostática consiste em colocar um produto em uma câmara e pressurizá-lo com um líquido de baixa compressibilidade como a água. Em caso de produtos sólidos aplica-se um fluido que será utilizado como meio de transferência de pressão, já no caso de produtos fluidos, estes serão os

próprios meios de pressurização. O processo se baseia em dois princípios: princípio de *Le Chatelier*, segundo o qual qualquer fenômeno (transição de fase, mudança de conformação molecular ou reação química) acompanhado por uma redução de volume é favorecido pelo aumento da pressão e princípio isostático, o qual diz que a pressão é transmitida de maneira uniforme e quase instantânea através de uma amostra biológica.

A APD tem como princípio uma homogeneização convencional, entretanto, trabalha com pressões muito mais elevadas (Floury et al., 2002) resultando em maiores tensões de cisalhamento, ou seja, os efeitos sobre os alimentos e substâncias são mais intensos. A diferença entre o processo de microfluidização e APD está no desenho da válvula, enquanto que na APD o líquido em fluxo contínuo segue por um mesmo caminho durante todo o processo, na microfluidização, há um momento em que o fluido se divide em dois caminhos e colidem posteriormente acrescentando mais efeitos ao processo.

Uma explicação resumida de como a APD ocorre foi abordada por Lanciotti et al. (1996), Stang et al. (2001), Floury et al. (2002), Campos et al. (2003), Innings e Trägårdh (2007), Pinho et al. (2011) e Villay et al. (2012). Basicamente, o processo consiste em forçar o fluxo de um fluido continuamente através de uma válvula de homogeneização com auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. O tamanho do orifício estreito vai ser inversamente proporcional à pressão requerida. A uma pressão muito alta o líquido flui a uma velocidade bastante elevada (até 200-300 m/s) ao passar pela válvula de homogeneização. Devido ao tamanho do orifício de passagem ser bastante estreito, alguns micrômetros, o tempo de residência do fluido é muito curto (10-100 μ s) (Villay et al., 2012). A dissipação de energia específica pode ser tão elevada quanto 10^9 - 10^{11} W/m³ (Villay et al., 2012), mas somente na região localizada entre o anel de impacto e a agulha (Figura 1.3). A dinâmica do fluido nessa região é bastante crítica e também muito complexa. Após a passagem pelo orifício estreito o líquido sofre uma aceleração, com conseqüente elevada tensão de cisalhamento e queda de pressão repentina levando ao rompimento de partículas e células, e modificações estruturais de moléculas dependendo da pressão aplicada.

Cavitação, alongamento, cisalhamento, turbulência e ondas de choques resultantes das bolhas de vapor que implodem são os meios encontrados para dissipação dessa energia armazenada.

A aplicação de APD em alimentos começou como um processo alternativo não térmico de conservação com estudos para bactérias, fungos filamentosos e leveduras (Campos e Cristianini, 2007; Tribst et al., 2009; Suárez-Jacobo et al., 2010; Franchi et al., 2011a; Maresca et al., 2011; Tribst et al., 2011; Pedras et al., 2012), sendo hoje visto como importante operação unitária nas modificações de propriedades dos alimentos (Franchi et al., 2011b; Augusto et al., 2012a, b; Augusto et al., 2013; Kubo et al., 2013), proteínas, enzimas (Velazquez-Estrada, 2012; Tribst et al., 2012a, b; Tribst e Cristianini, 2012a, b, c) e polissacarídeos (Chen et al., 2012; Thanh-Blicharz et al., 2012; Villay et al., 2012).

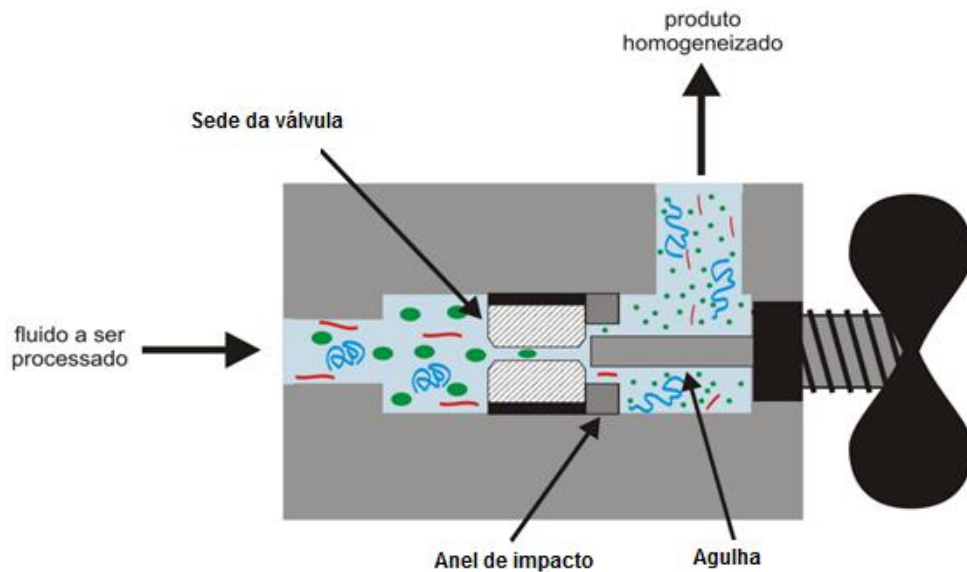


Figura 1.3. Esquema de uma válvula de homogeneização.

A aplicação de APD em alimentos começou como um processo alternativo não térmico de conservação com estudos para bactérias, fungos filamentosos e leveduras (Campos e Cristianini, 2007; Tribst et al., 2009; Suárez-Jacobo et al., 2010; Franchi et al., 2011a; Maresca et al., 2011; Tribst et al., 2011; Pedras et al., 2012), sendo hoje visto como importante operação unitária nas modificações de

propriedades dos alimentos (Franchi et al., 2011b; Augusto et al., 2012a, b; Augusto et al., 2013; Kubo et al., 2013), proteínas, enzimas (Velazquez-Estrada, 2012; Tribst et al., 2012a, b; Tribst e Cristianini, 2012a, b, c) e polissacarídeos (Chen et al., 2012; Thanh-Blicharz et al., 2012; Villay et al., 2012).

Vários estudos abordam o efeito da APD sobre os polissacarídeos (Silvestri e Gabrielson, 1991; Lagoueyte e Paquin, 1998; Flourey et al., 2002; Kasaai et al., 2003; Modig et al., 2006; Al-Assaf et al., 2009; Harte e Venegas, 2010; Kivelä et al., 2010; Villay et al., 2012), entretanto nenhum trabalho que avalie a consequência desse efeito sobre suas propriedades emulsificantes e nem o efeito da APD na goma do cajueiro foi encontrado. Dessa forma, há necessidade em realizar mais estudos que avaliem o efeito da APD em outros polissacarídeos e nas demais propriedades tecnológicas que estes apresentam.

1.3.1.2.1.1. Efeito da APD nos polissacarídeos

A APD tem sido bastante utilizada na modificação reológica desejável de polissacarídeos (Kivelä et al., 2010). Vários pesquisadores têm estudado a APD na dissociação ou possível degradação de polissacarídeos tais como goma tragacanto (Silvestri e Gabrielson, 1991), xantana (Lagoueyte e Paquin, 1998; Harte e Venegas, 2010, Laneuville et al., 2013), metilcelulose (Flourey et al., 2002), quitosana (Kasaai et al., 2003), amido modificado (Modig et al., 2006; Thanh-Blicharz et al., 2012), goma arábica (Al-Assaf et al., 2009; Villay et al., 2012), alginato de sódio (Harte e Venegas, 2010; Villay et al., 2012), goma guar, carboximetilcelulose de sódio, hidroxietilcelulose (Villay et al., 2012), carragena (Harte e Venegas, 2010) e pectina de alto grau de metoxilação (Chen et al., 2012).

Silvestri e Gabrielson (1991) observaram uma diminuição na viscosidade aparente de solução de goma tragacanto quando submetida à microfluidização (processo semelhante à APD) e sugeriram uma possível mudança no peso molecular do polissacarídeo.

Lagoueyte e Paquin (1998) submeteram solução de goma xantana também ao processo de microfluidização e observaram que houve uma redução de todas as propriedades funcionais da goma tais como propriedades espessante e

estabilizante, diminuição de viscosidade aparente e do índice de consistência (k) com o aumento da taxa de cisalhamento e número de passagens, já o aumento no índice de fluxo (n) reduziu o comportamento pseudoplástico, tornando-o menos marcante com o aumento do número de passagens. A justificativa de tais modificações foi relacionada a uma possível degradação (redução de peso molecular) do polissacarídeo.

Floury et al. (2002) processaram uma solução de 0,75% (m/m) de metilcelulose por APD nas pressões de 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 MPa com passagem única e também observaram uma diminuição na propriedade espessante de metilcelulose e redução da sua viscosidade intrínseca, e também sugeriram que houve uma redução no peso molecular da mesma, ocasionada pelo rompimento de ligações covalentes, reduzindo sua capacidade espessante. A solução processada a 50 MPa apresentou peso molecular 23% menor que a solução não processada (controle), entretanto, reduções maiores ocorreram entre 50 e 200 MPa.

Kasaai, Charlet e Paquin (2003) observaram que a microfluidização reduziu o peso molecular de quitosana com conseqüente redução de viscosidade aparente e que esta redução foi afetada pela pressão utilizada no processo. A quebra da cadeia aumentou com o aumento de pressão e com o aumento do peso molecular e diminuiu com o aumento da concentração do polissacarídeo. Por fim, sugeriram a microfluidização como um método para fragmentação moderada de quitosana.

Modig et al. (2006) evidenciaram diminuição de peso molecular em amido modificado.

Kivelä et al. (2010) também sugeriram a APD como método de fragmentação controlada para β -glucana. Eles observaram que a APD foi capaz de diminuir irreversivelmente a viscosidade aparente da solução de β -glucana, mudar seu comportamento ao fluxo e reduzir seu peso molecular, tornando a estrutura mais esférica e densa. A viscosidade aparente teve uma relação linear com o peso molecular das amostras processadas a APD e ambos reduziram paralelamente com o aumento da energia mecânica utilizada. Além disso, a APD

reduziu a distribuição de peso molecular, estabilizou a viscosidade aparente durante o armazenamento, melhorou a estabilidade estrutural da solução e os autores afirmaram que a fragmentação foi dependente da pressão aplicada.

Villay et al. (2012) avaliaram o efeito da APD em cinco polissacarídeos com diferentes estruturas, composições, pesos moleculares e características físico-químicas em solução (goma arábica, alginato de sódio, carboximetilcelulose de sódio, goma guar e hidroxietilcelulose) e perceberam que a sensibilidade dos polissacarídeos ao processamento relaciona-se fortemente com sua estrutura. Se a estrutura for globular ramificada como a goma arábica será pouco afetada no processo, enquanto que se for uma estrutura polimérica linear rígida como o alginato sofrerá despolimerização. Para eles o rompimento das ligações covalentes também vai depender do peso molecular do composto. Além disso, observaram diminuição da viscosidade aparente dos cinco polissacarídeos estudados (goma arábica, alginato de sódio, carboximetilcelulose de sódio, goma guar e hidroxietilcelulose) conforme houve o aumento da pressão de processo.

Harte e Venegas (2010) avaliaram o efeito da APD em carragena, alginato e goma xantana e observaram que quando os polissacarídeos são submetidos ao processo por APD, apresentam redução de viscosidade aparente com comportamento semelhante o que possibilitou aos autores obterem um modelo matemático que expressa esse fenômeno.

Por enquanto, inulina foi o único polissacarídeo que apresentou comportamento diferente dos citados anteriormente quando submetida ao processo de APD ou microfluidização. Ronkart et al. (2010) submeteram soluções de inulina ao processo de microfluidização a 30 MPa (1, 2 e 5 passagens) e observaram aumento da sua propriedade gelificante e de viscosidade aparente das dispersões transformando um aspecto visual de um produto similar ao leite, ao de um iogurte ou margarina dependendo da concentração e números de passagens utilizados. Análise granulométrica e imagens de microscopia óptica e eletrônica permitiram visualizar redução no tamanho das partículas e formação de uma rede composta de aglomerados que interagiram em solução e deram origem a alterações texturais.

O processamento da goma do cajueiro a APD ainda não foi investigado, mas apresenta-se como um processo físico em potencial para reduzir a distribuição de peso molecular desse composto ou modificar fisicamente sua estrutura polimérica com intuito de melhorar o emprego tecnológico desse material.

1.3.2. Emulsões

Emulsões são dispersões formadas pela adição de dois ou mais líquidos imiscíveis, como óleo e água (Stang et al., 2001). Em geral, as emulsões podem ser simples: óleo em água, quando o óleo é a fase dispersa e água a contínua, ou água em óleo, quando as fases são invertidas e duplas: água-óleo-água, quando parte de uma emulsão primária água em óleo, ou óleo-água-óleo, quando parte de uma emulsão primária óleo em água.

O que determina o tipo de dispersão a ser formada é o volume relativo do óleo e da água, a partir da relação entre a pressão interna e da tensão superficial dos líquidos puros (Bennett, 1943). Sistemas que contêm menos de 25% de água geralmente formam dispersões água em óleo, enquanto os sistemas que contêm mais de 31% de água geralmente formam dispersões óleo em água (Bennett, 1943). Outros fatores não menos importantes que determinam o tipo de dispersão a ser formada são gravidade específica relativa ou densidade relativa, viscosidade aparente e constante dielétrica do óleo e da água, pH da água, tipo de emulsificante utilizado, tipo e intensidade da energia mecânica aplicada (Bennett, 1943). Dentre os fatores menos importantes, os quais são muitas vezes insignificantes tem-se a forma e tamanho do recipiente, volume total dos líquidos, capacidade de molhagem das paredes do recipiente, superfície de tensão diferencial e a tensão interfacial (Bennett, 1943).

No presente estudo, abordamos somente o primeiro tipo de emulsão, já que o trabalho objetivou elaborar somente emulsões para refrigerantes cítricos.

1.3.2.1. Como são formadas

Para que uma emulsão seja produzida, óleo, água, surfactante e energia são requeridos (Tadros, 2009). Esta energia terá o propósito de reduzir o tamanho das gotículas de óleo a uma dimensão suficientemente pequena a fim de proporcionar maior estabilidade e maior vida de prateleira ao produto (Stang et al., 2001). Além disso, o tamanho das gotículas dispersas também influencia nas características sensoriais e propriedades reológicas das emulsões (Stang et al., 2001).

De acordo com a Lei de Stokes, para se produzir uma emulsão cineticamente estável por um período de tempo razoável deve-se controlar a separação gravitacional através da minimização da diferença de densidade, redução do tamanho de gotículas, modificação reológica da fase contínua e alteração do grau de floculação das gotículas (McClements, 2005).

Na indústria de alimentos, existem dois meios para produzir emulsões óleo em água, moinho coloidal ou APD (Dalglish, 2004). Todavia a escolha por um deles dependerá do produto que se deseja obter. Moinho coloidal destina-se a emulsões cujo tamanho das gotículas de óleo não é um ponto crítico ao produto, como no caso da maionese, em que a estabilidade depende menos da presença de gotículas menores do que da composição total e da alta consistência da formulação. Por outro lado, na fabricação de emulsões líquidas, como as emulsões para bebidas, há necessidade de gotículas muito menores a fim de prevenir cremeação e coalescência e nesse caso a APD é usualmente mais utilizada (Pandolfe e Kinney, 1998; Flourey et al., 2002).

Para que uma gotícula seja rompida há necessidade de deformá-la além de um nível crítico (Stang et al., 2001), as forças responsáveis pelo seu rompimento vão depender do tipo de fluxo que a emulsão apresenta, se for laminar, serão apenas forças de cisalhamento, já se for turbulento, além das forças de cisalhamento teremos predominantemente forças inerciais (Stang et al., 2001). Os emulsificantes auxiliarão na manutenção do tamanho das gotículas e

estabilização da emulsão após o rompimento impedindo a coalescência (Stang et al., 2001).

1.3.2.2. Agentes emulsificantes

Emulsificantes são substâncias que apresentam superfície ativa, capaz de se adsorver na interface óleo-água e proteger a agregação das gotículas da emulsão (floculação e/ou cremeação) (McClements, 2005). Dentre os emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos têm-se os surfactantes, biopolímeros anfifílicos (dos quais as gomas arábica e do cajueiro participam) e substâncias particuladas com superfície ativa (McClements, 2005).

Não há qualquer agente emulsificante que atuará igualmente bem nos diferentes tipos de emulsões existentes (Bennett, 1943). Dessa forma, um agente emulsificante que proporciona uma emulsão altamente estável em um dado sistema, pode ser descartado em um segundo devido ao custo, odor, cor, toxicidade, viscosidade, dentre outras propriedades (Bennett, 1943). Por este motivo, são inúmeras as quantidades de agentes emulsificantes utilizados e, muitas vezes, faz-se necessário utilizar uma mistura de emulsificantes para obter o efeito desejado (Bennett, 1943).

A atividade superficial e o impedimento da agregação de gotículas proporcionados pelos surfactantes estão relacionados à sua capacidade em se adsorver nas gotículas de óleo, pois os surfactantes podem adotar uma orientação em que a parte hidrofílica da molécula fica localizada na fase aquosa e a hidrofóbica na fase oleosa (Dickinson, 1992), formando as micelas, minimizando o contato entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas e, portanto, reduzindo a tensão interfacial (McClements, 2005). Após a adsorção do surfactante na superfície da gotícula, este deve fornecer força repulsiva suficiente entre as gotículas prevenindo sua agregação (McClements, 2005). Os surfactantes podem ser iônicos (como as gotículas terão a mesma carga a estabilidade ocorrerá por repulsão eletrostática) e não iônicos (prover estabilidade por repulsão estérica, hidrodinâmica e térmica) (McClements, 2005). No caso do uso de surfactantes não

iônicos, repulsão eletrostática também pode contribuir para a estabilidade da emulsão, devido a carga elétrica das gotículas de óleo (McClements, 2005).

O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) é um conceito utilizado para classificar os surfactantes e indica uma afinidade relativa maior de cada surfactante pela fase aquosa ou oleosa. A obtenção do valor de BHL de uma substância é feita de maneira empírica através da razão do peso molecular da fração hidrofílica pelo peso molecular total da substância (Richter e Vollhardt, 1995). Um surfactante com BHL de 10 a 18 é predominantemente hidrofílico e destina-se a estabilização de emulsões óleo em água (McClements, 2005). Os surfactantes que apresentam BHL de 3 a 6 são predominantemente hidrofóbicos e destinam-se às emulsões água em óleo. Já os surfactantes de BHL intermediário (7 a 9) não têm preferência por nenhuma das fases (aquosa ou oleosa) sendo considerados bons “agentes molhantes” (McClements, 2005). Moléculas com BHL muito alto (acima de 18) ou muito baixo (menor que 3) não são considerados agentes de superfície ativa, já que tendem a se concentrar mais na fase aquosa ou na fase oleosa, respectivamente, do que na interface óleo-água (McClements, 2005).

A atividade interfacial dos biopolímeros anfifílicos está relacionada à distribuição de regiões hidrofílicas e lipofílicas por toda sua cadeia principal. No caso das proteínas, as regiões hidrofóbicas encontram-se nos aminoácidos laterais presentes na molécula, já nos polissacarídeos essas regiões se encontram nas ramificações apolares ligadas a uma cadeia principal polar. A adsorção dos biopolímeros anfifílicos na interface óleo-água é permitida pela presença dessas regiões hidrofóbicas (McClements, 2005). O biopolímero quando disperso na fase aquosa alguns de seus grupos apolares estão em contato com a água, o que é termodinamicamente desfavorável devido às interações hidrofóbicas, já quando o biopolímero adsorve na interface, este pode adotar uma conformação onde os grupos apolares estão localizados na fase óleo e os polares na fase aquosa (McClements, 2005). A adsorção também reduz a área de contato entre moléculas de óleo e água na interface diminuindo a tensão interfacial (McClements, 2005). A capacidade dos biopolímeros em estabilizar emulsões está relacionada a uma

variedade de mecanismos: repulsão estérica, eletrostática e hidrodinâmica (McClements, 2005). Os biopolímeros comumente utilizados como emulsificantes em alimentos podem ser ingredientes alimentícios mais complexos como leite, ovos, carne, peixe e farinha, ou isolados de seu ambiente natural e possivelmente modificados antes de serem vendidos como ingredientes especiais como proteínas isoladas ou concentradas e emulsificantes hidrocoloidais (McClements, 2005).

1.3.2.2.1. Critérios para uma substância se tornar um emulsificante

Uma determinada substância apresenta propriedade emulsificante se apresentar atividade tensoativa e formar uma camada macromolecular espessa em torno das gotículas de óleo (BeMiller e Huber, 2010).

Um emulsificante ideal é aquele capaz de se adsorver rapidamente na interface óleo-água durante a homogeneização, reduzir uma quantidade apreciável da tensão interfacial, prevenir a coalescência das gotículas durante a homogeneização e formar uma membrana interfacial capaz de prevenir a agregação das gotículas nas mais diversas condições em que a emulsão será exposta durante a manufatura, transporte, armazenamento e uso (McClements, 2005). A redução da tensão interfacial é uma característica importante já que, com isso, menos energia será requerida para realizar o rompimento das gotículas.

A atividade superficial e a capacidade emulsificante de alguns polímeros são atribuídas principalmente à presença de proteína, seja como contaminante ou como complexo proteína-polissacarídeo ligado covalentemente (ou associado fisicamente), presentes tanto na goma arábica como na goma do cajueiro (McClements, 2005). Este material proteico é hidrofóbico e pode adsorver fortemente nas interfaces líquidas (McClements, 2005).

1.3.2.3. Estabilidade das emulsões

Uma emulsão é um sistema termodinamicamente instável, devido sua área interfacial ser muito grande apresentando energia livre positiva (Claesson et

al., 2004). O termo estabilidade em emulsão refere-se à habilidade desta em resistir às mudanças de suas propriedades com o tempo (McClements, 2005).

Dessa forma, a produção de emulsões com longa vida de prateleira não é uma tarefa fácil. Para se obter uma emulsão estável é necessário que o emulsificante se acumule na interface óleo-água e crie uma barreira de energia, prevenindo a floculação e coalescência (Claesson et al. 2004).

Emulsão estável é aquela que não tem mudanças perceptíveis na distribuição de tamanho das gotículas de óleo, em seu estado de agregação ou em seu arranjo espacial, em uma determinada escala de tempo de observação. Uma emulsão pode apresentar instabilidade física ou química. A instabilidade física resulta em alteração da distribuição espacial ou da organização estrutural das moléculas (cremeação, floculação, coalescência total ou parcial, inversão de fases e maturação de Ostwald), enquanto que instabilidade química resulta em alteração do tipo de moléculas presentes (oxidação ou hidrólise) (McClements, 2005).

Floculação é o processo pelo qual duas ou mais gotículas de óleo se associam, mas mantêm sua integridade individual e pode ser evitada controlando a frequência (através do aumento na consistência da fase aquosa) e eficiência das colisões entre gotículas (por meio do aumento de forças repulsivas em relação às forças atrativas) (McClements, 2005).

Coalescência é o processo pelo qual duas ou mais gotículas de óleo se juntam para formar uma gotícula maior e pode ser controlado assegurando que exista suficiente repulsão entre elas, através da modificação do tipo de emulsificante, pH, força iônica ou temperatura (McClements, 2005).

Maturação de Ostwald é o processo pelo qual gotículas grandes crescem à custa das menores, devido ao transporte de massa da fase dispersa de uma gotícula para outra através da intervenção da fase contínua e pode ser controlada aumentando o tamanho médio das gotículas e reduzindo sua distribuição de tamanho, porém, o aumento do tamanho médio das gotículas pode ocasionar outras instabilidades (cremeação, floculação ou coalescência) (McClements, 2005).

Por fim, cremeação (em emulsões óleo em água) ou sedimentação (em emulsões água em óleo) ocorre devido à diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa e pode ser controlada pela diminuição na diferença de densidade ou redução do tamanho das gotículas de óleo ou adição de agente de peso ou reologia.

1.4. Referências Bibliográficas

AKPINAR, O.; ERDOGAN, K.; BOSTANCI, S. Production of xylooligosaccharides by controlled acid hydrolysis of lignocellulosic materials. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 660-666, 2009.

AL-ASSAF, S.; SAKATA, M.; McKENNA, C.; AOKI, H.; PHILLIPS, G. O. Molecular associations in acacia gums. **Structural Chemistry**, v. 20, p. 325-336, 2009.

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

AOKI, H.; KATAYAMA, T.; OGASAWARA, T.; SASAKI, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. Characterization and properties *Acacia senegal* (L.) Willd. var. Senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™): Part 5. Factors affecting the emulsification of *Acacia senegal* and Acacia (sen) SUPER GUM™. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 353-358, 2007.

AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M.; IBARZ, A. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: Viscoelastic properties and the Cox Merz rule. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 57-63, 2013.

AUGUSTO, P. E. D.; IBARZ, A.; CRISTIANINI, M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of a fruit juice serum model. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 474-477, 2012a.

AUGUSTO, PEDRO E.D.; IBARZ, ALBERT ; CRISTIANINI, MARCELO . Effect of High Pressure Homogenization (HPH) on the Rheological Properties of Tomato Juice: Time-Dependent and Steady-State Shear. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 570-579, 2012b.

BANDEIRA, C. T.; **Relatório Técnico da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA-CNPQA**, v. 6, n. 1, 1991.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 4th ed., 2010.

BENNETT, H. **Practical emulsions: a handbook of emulsions, emulsifiers and methods of formulating and making emulsions of practical value in industry**. Brooklyn: Chemical Publishing Co. Inc., 462 p., 1943.

CAMPOS, F. P.; CRISTIANINI, M. Inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* and *Lactobacillus plantarum* in orange juice using ultra high-pressure homogenisation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 8, p. 226-229, 2007.

CAMPOS, F. P.; DOSUALDO, G. L.; CRISTIANINI, M. Utilização da tecnologia de alta pressão no processamento de alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, p. 351-357, 2003.

CANTAREL, B. L.; COUTINHO, P. M.; RANCUREL, C.; BERNARD, T.; LOMBARD, V.; HENRISSAT, B. The Carbohydrate-Active Enzymes database (CAZy): an expert resource for glycogenomics. **Nucleic Acids Research**, v. 37, p. 233-238, 2009.

CASTELLANI, O.; GUILBERT, D.; AL-ASSAF, S.; AXELOS, M.; PHILLIPS, G. O.; ANTON, M. Hydrocolloids with emulsifying capacity. Part 1 – Emulsifying properties and interfacial characteristics of conventional (Acacia Senegal (L.) Willd. Var. senegal) and matured (Acacia (sen) SUPER GUM™) Acacia Senegal. **Food Hydrocolloids**, 24, p. 193-199, 2010.

CHEN, J.; LIANG, R. H.; LIU, W.; TU, Z. C.; WAN, J. Degradation of high-methoxyl pectin by dynamic high pressure microfluidization and its mechanism. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 121-129, 2012.

CLAESSON, P. M.; BLOMBERG, E.; POPTOSHEV, E. Surface forces and emulsion stability. In: FRIBERG, S.; LARSSON, K.; SJOBLOM, J. **Food Emulsions**, 4th ed., New York: Marcel Dekker, 2004.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.

DALGLEISH, D. G. In: Friberg, S. E.; Larsson, K. **Food Emulsions**, Marcel Dekker Inc, New York, p.1-44, 2004.

DAVID, B.; BOLDO, P. A statistical thermodynamic approach to sonochemical reactions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 78-88, 2008.

DICKINSON, E. **Introduction to food colloids**, United Kingdom: Oxford University Press, 1992.

DZIEZAK, J.D. A focus on gums. **Food Technology**, v. 45, n.3, p. 117-132, 1991.

FANGUEIRO, J. F.; MARQUES, I. R.; SEVERINO, P.; SANTANA, M. H. A.; SOUTO, E. B. Development, production and characterization of nanocrystals of poorly soluble drugs. **Química Nova**, v. 35, p. 1848-1853, 2012.

FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M. A. V.; LEGRAND, J. Degradation of methylcellulose during ultra-high pressure homogenisation. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 47-53, 2002.

FRANCHI, M. A.; TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. Inactivation of *Lactobacillus brevis* in beer utilizing a combination of high pressure homogenization and lysozyme treatment. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 117, p. 634-638, 2011a.

FRANCHI, M. A.; TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. Effects of high pressure homogenization on beer quality attributes. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 117, p. 195-198, 2011b.

GARCIA-CRUZ, C. H. Uso de hidrocolóides em alimentos: revisão. **Higiene Alimentar**, v. 15, p. 19-28, 2001.

GARNA, H.; MABON, N.; NOTT, K.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography. **Food Chemistry**, v. 96, p. 477-484, 2006.

GUILLOUX, K.; GAILLARD, I.; COURTOIS, J.; COURTOIS, B.; PETIT, E. Production of arabinoxylan-oligosaccharides from flaxseed (*Linum usitatissimum*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 11308-11313, 2009.

GYEDU-AKOTO, E.; ODURO, I.; AMOAH, F. M.; OLDHAM, J. H.; ELLIS, W. O.; OPOKU-AMEYAW, K; BIN HAKEEM, R. Locational and maturity effects on cashew tree gum production in Ghana. **Scientific Research and Essays**, v. 2, p. 499-501, 2007.

HARTE, F.; VENEGAS, R. A model for viscosity reduction in polysaccharides subjected to high-pressure homogenization. **Journal of Texture Studies**, v. 41, p. 49-61, 2010.

INNINGS, F.; TRÄGÅRDH, C. Analysis of the flow field in a high-pressure homogenizer. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 32, p. 345-354, 2007.

ISLAM, A. M.; PHILLIPS, G. O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M. J.; WILLIAMS, P. A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 11, p. 493-505, 1997.

JINGLIN, Y.; SHIJUN, W.; FENGMIN, J.; SUN, J.; YU, J. The structure of C-type Rhizoma Dioscorea starch granule revealed by acid hydrolysis method. **Food Chemistry**, v. 113, p. 585-591, 2009.

KASAAI, M. R.; CHARLET, G.; PAQUIN, P.; ARUL, J. Fragmentation of chitosan by microfluidization process. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 403-413, 2003.

KASHYAP, D. R.; VOHRA, P. K.; CHOPRA, S.; TEWARI, R. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 215-227, 2001.

KIVELÄ, R.; PITKÄNEN, L.; LAINE, P.; ASEYEV, V.; SONTAG-STROHM, T. Influence of homogenization on the solution properties of oat β -glucan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 611-618, 2010.

KUBO, M. T. K.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the physical stability of tomato juice. **Food Research International**, v. 51, p. 170-179, 2013.

KUMAR, A. B. V.; GOWDA, L. R.; THARANATHAN, R. N. Non-specific depolymerization of chitosan by pronase and characterization of the resultant products. **European Journal of Biochemistry**, v. 271, p. 713-723, 2004.

LAGOUEYTE, N.; PAQUIN, P. Effects of microfluidization on the functional properties of xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 365-371, 1998.

LANCIOTTI, R.; GARDINI, B.; SINIGAGLIA, M.; GUERZONI, M. E. Effects of growth conditions on the resistance of some pathogenic and spoilage species to high pressure homogenization. **Letters in Applied Microbiology**, v. 22, p. 165-168, 1996.

LANEUVILLE, S. I.; TURGEON, S. L.; PAQUIN, P. Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 2327-2336, 2013.

LEATHERS, T. D.; NUNNALLY, M. S.; CÔTÉ, G. L. Modification of alternan by dextranase. **Biotechnology Letters**, v. 31, p. 289-293, 2009.

LEITE, L. A. S.; PESSOA, P. F. A. P. **Cultivo do cajueiro no Nordeste brasileiro: o agronegócio caju**. 12º Agrinordeste, Olinda-PE, 2004.

LIMA, R. S. N.; LIMA, J. R.; SALIS, C. R.; MOREIRA, R. A. Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 35, p. 45-53, 2002.

MARESCA, P.; DONSI, F.; FERRARI, G. Application of a multi-pass high-pressure homogenization treatment for the pasteurization of fruit juices. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 364-372, 2011.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practices and techniques**, Boca Raton: CRC Press, 2nd, 2005.

MODIG, G.; NILSSON, L.; BERGENSTAHL, B.; WAHLUND, K. G. Homogenization-induced degradation of hydrophobically modified starch determined by asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1087-1095, 2006.

NUSSINOVITCH, A. Exudate gums. In: **Hydrocolloid applications: gum technology in the food and other industries**. London: Blackie Academic & Professional, 345 p., 1997.

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

PANDOLFE, W. D.; KINNEY, R. R. High-pressure homogenization. **Chemical Processing**, v. 61, p. 39-43, 1998.

PARREIRAS, L. E. **Negócios solidários em cadeias produtivas: protagonismo coletivo e desenvolvimento sustentável** / pesquisa e texto Luiz Eduardo Parreiras. – Rio de Janeiro: IPEA: ANPEC : Fundação Banco do Brasil, cap. 4, 224 p., 2007.

PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p.177–181, 1995.

PEDRAS, M. M.; PINHO, C.R.G.; TRIBST, A. A. L.; FRANCHI, M. A.; CRISTIANINI, M. The Effect of High Pressure Homogenization on microorganisms in milk. **International Food Research Journal**, v. 19, p. 1-5, 2012.

PINHO, C. R. G.; FRANCHI, M. A.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. Avaliação do escoamento de leite desnatado durante homogeneização a alta pressão (HAP) por meio de fluidodinâmica computacional (CFD). **Brazilian Journal of Food Technology (Online)**, v. 14, p. 232-240, 2011.

PINTO, G. L.; MARTÍNEZ, M.; MENDOZA, J. A.; OCANDO, E.; RIVAS, C. Comparison of three *Anarcadiaceae* gum exudates. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 23, p. 151-156, 1995.

RICHTER, L.; VOLLHARDT, D. Concept of surface interaction energy densities: basis for emulsifying properties of organic solvents immiscible with water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 95, p. 113-118, 1995.

RONKART, S. N.; PAQUOT, M.; DEROANNE, C.; FOUGNIES, C.; BESBES, S.; BLECKER, C. S. Development of gelling properties of inulin by microfluidization. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 318-324, 2010.

ROSENTHAL, F. R. T. **Goma do cajueiro: estudo químico e tecnológico**. Rio de Janeiro, RJ: Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, 35p. (Documentos, sn), 1951.

ROTA, C.; LIVERANI, L.; SPELTA, F.; MASCELLANI, G.; TOMASI, A.; IANNONE, A.; VISMARA, E. Free radical generation during chemical depolymerization of heparin. **Analytical Biochemistry**, v. 344, p. 193-203, 2005.

SCIARINI, L. S.; MALDONADO, P. D.; RIBOTTA, P. D.; PÉREZ, A. E.; LEÓN, A. E. Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 306-313, 2009.

SILVESTRI, S.; GABRIELSON, G. Degradation of tragacanth by high shear and turbulent forces during microfluidization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 73, p. 163-169, 1991.

STANG, M.; SCHUCHMANN, H.; SCHUBERT, H. Emulsification in high-pressure homogenizers. **Engineering in Life Sciences**, v. 1, p. 151-157, 2001.

STREET, C. A.; ANDERSON, D. M. W. Refinement of structures previously proposed for gum arabic and other Acacia gums exudate. **Talanta**, v. 30, p. 887-893, 1983.

SUÁREZ-JACOBO, A; GERVILLA, R.; GUAMIS, B.; ROIG-SAGUES, A. X.; SALDO, J. Effect of UHPH on indigenous microbiota of apple juice A preliminary study of microbial shelf-life. **International Journal of Food Microbiology**, v. 136, p. 261-267, 2010.

TADROS, T. F. Emulsion science and technology: A general introduction. In: TADROS, T. F. **Emulsion science and technology**, Weinheim: WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, 2009.

THANH-BLICHARZ, J. L.; LEWANDOWICZ, G.; BLASZCZAC, W.; PROCHASKA, K. Starch modified by high-pressure homogenisation of the pastes - Some structural and physico-chemical aspects. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 347-354, 2012.

TOWLE, G. A.; WHISTLER, R. L. Chemical modification of gums. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**, Academic Press Inc., 3rd ed., 1993.

TRIBST, A. A. L.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. The effect of the high pressure homogenisation on the activity and stability of a commercial neutral protease from *Bacillus subtilis*. **International Journal of Food Science & Technology (Print)**, v. 47, p. 716-722, 2012a.

TRIBST, A. A. L.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. The effect of high pressure homogenization on the activity of a commercial β -Galactosidase. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 39, p. 1587-1596, 2012b.

TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. High pressure homogenization of a fungi alpha-amylase. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 13, p. 107-111, 2012a.

TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. Increasing fungi amyloglucosidase activity by high pressure homogenization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 16, p. 21-25, 2012b.

TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. Changes in commercial glucose oxidase activity by high pressure homogenization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 16, p. 355-360, 2012c.

TRIBST, A. A. L.; FRANCHI, M. A.; DE MASSAGUER, P. R.; CRISTIANINI, M. Quality of mango nectar processed by high-pressure homogenization with optimized heat treatment. **Journal of Food Science**, v. 76, p. M106-M110, 2011.

TRIBST, A. A. L.; FRANCHI, M. A.; CRISTIANINI, M. Inactivation of *Aspergillus niger* in mango nectar by high-pressure homogenization combined with heat shock. **Journal of Food Science**, v. 74, p. M509-M514, 2009.

VELAZQUEZ-ESTRADA, R. M.; HERNANDEZ-HERRERO, M. M.; GUAMIS, LOPEZ, B.; ROIG-SAGUES, A. X. Impact of ultra high pressure homogenization on pectin methylesterase activity and microbial characteristics of orange juice: A comparative study against conventional heat pasteurization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 13, p. 100-106, 2012.

VILLAY, A.; DE FILIPPIS, F. L.; PICTON, L.; CERF, D. L.; VIAL, C.; MICHAUD, P. Comparison of polysaccharide degradations by dynamic high-pressure homogenization. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 278-286, 2012.

WHISTLER, R. L. Introduction to industrial gums. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. San Diego: Academic Press, 3th ed., p. 1-19, 1993.

YADAV, M. P.; JOHNSTON, D. B.; HOTCHKISS JUNIOR, A. T.; HICKS, K. B. Corn fiber gum: a potential gum Arabic replacer for beverage flavor emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1022-1030, 2007.

**Capítulo 2. Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.):
purificação, caracterização e aspectos funcionais.**

Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.): purificação, caracterização e aspectos funcionais

Resumo

A goma do cajueiro (GC) é um produto isolado do exsudado bruto do cajueiro. A obtenção do exsudado é um processo simples, não causa danos à planta e pode oferecer mais uma fonte de renda à cultura do cajueiro principalmente à região Nordeste do Brasil, maior produtora de cajueiro do país. Métodos para isolamento de polieletrólitos que utilizam baixa concentração de exsudado causam elevado desperdício de água e álcool, tornando o processo mais caro, dispendioso, além de gerar grandes quantidades de resíduos. A aplicação sugerida para a GC pode substituir em parte um insumo de origem africana, importado, e isto tem grande importância na economia e na autossuficiência do país além de possuir potencial de exportação. Dessa forma, o trabalho teve como objetivo aperfeiçoar o método de purificação e caracterizar a GC quanto suas características tecnológicas em comparação com a goma arábica (GA). O exsudado bruto foi disperso em água em duas concentrações (4 e 10% m/v), técnicas de separação (filtração e centrifugação) foram empregadas na eliminação de impurezas, seguidas de precipitação em álcool para obtenção dos polissacarídeos. A goma do cajueiro purificada foi investigada quanto sua composição centesimal, solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA) a 30, 60 e 90°C, capacidade de absorção de óleo (CAO), comportamento ao fluxo nas concentrações 5, 10, 15 e 20% m/v e carga elétrica no pH de 2 a 8. Os rendimentos obtidos a 4% m/v (55%) e 10% m/v (59%) não diferiram entre si ($p > 0,05$). A heterogeneidade da matéria-prima, presença de pó, cascas de árvores e insetos foram responsáveis pelo baixo rendimento da goma. A GC apresentou 10,5% de umidade, 0,8% de cinzas, 0,9% de proteína, 0,01% de lipídios e 87,7% de carboidratos. A carga elétrica da GC em solução foi positiva (+8,0 mV em pH 2,1) quando avaliada em pH abaixo do seu ponto isoelétrico (PI = 3,2) e apresentou potencial zeta negativo (-9,7 mV em pH 5) quando avaliada em pH acima do PI. A CAA da GC foi maior (acima de 50%) que

da GA em todas as temperaturas avaliadas e a CAO 35% menor. A solubilidade da GC foi ligeiramente inferior (entre 4 e 8%) a da GA em todas as temperaturas avaliadas e a GC apresentou menor viscosidade aparente que a GA. Portanto, pode-se concluir que uma concentração inicial de exsudado bruto de 10% m/v proporciona o mesmo rendimento de uma concentração inicial de 4% m/v nas quantidades avaliadas (escala laboratorial). Apesar das gomas do cajueiro e arábica apresentarem semelhantes solubilidades em água, a goma do cajueiro apresenta maior capacidade de absorção de água e menor capacidade de absorção de óleo e viscosidade aparente que a goma arábica. Além disso, goma arábica e goma do cajueiro apresentam carga elétrica em solução muito diferente, enquanto que o ponto isoelétrico da goma arábica é de 1,8, o da goma do cajueiro é de 3,2. A menor viscosidade aparente da goma do cajueiro apresenta-se como uma vantagem na produção de emulsões para bebidas e microcápsulas por atomização.

Palavras-chave: goma do cajueiro, purificação, potencial zeta, reologia e goma arábica.

Cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.): purification, characterization e functional aspects

Abstract

The cashew tree gum (CG) is a product isolated from raw cashew tree exudate. The obtention of exudate is a simple process that does not damage the plant and it can provide an additional source of income to cashew culture mainly for northeastern Brazil, the largest producer of cashew. Methods for isolation of polyelectrolytes with low concentration of exudate cause a great waste of water and alcohol, which makes the process more expensive and generate large amounts of waste. The application suggested for CG can replace partially of an ingredient of African origin, imported, and this has great importance in the economy and self-sufficiency of the country besides having export potential. Thus, the study aimed to optimize the method of purifying and characterizing the CG as their technological characteristics (comparing it to arabic gum). The crude exudate was dispersed in water at two concentrations (4 and 10%), separation techniques were used to eliminate impurities followed by precipitation with alcohol to obtain the polysaccharides. The CG was purified and investigated for the composition, solubility and water absorption capacity (WAC) at 30, 60 and 90°C, oil absorption capacity (OAC), flow behavior at 5, 10, 15 and 20% m/v and electric charge at pH from 2 to 8. Income earned 4% (55%) and 10% (59%) did not differ ($p < 0.05$). The heterogeneity of the raw material, presence of dust, bark and insects were responsible for the low yield of gum. The CG showed 10.5% moisture, 0.8% ash, 0.01% lipids, 0.9% protein and 87.7% carbohydrates. The electric charge of CG in solution was positive (+8.0 mV at pH 2) when measured at pH below the isoelectric point (IP = 3.2) and presented zeta potential negative (-9.7 mV at pH 5) when measured at pH above IP. The WAC was higher (above of 50%) than AG at all evaluated temperatures and the OAC 35% lower. The solubility of CG was slightly lower (between 4 and 8%) than AG at all evaluated temperatures and the CG presented apparent viscosity lower than AG. Finally, an initial concentration of

exudate of 10% m/v generates the same yield when using 4% m/v in the quantities evaluated (laboratory scale). Although both gums presented similar water solubility, the cashew gum presented higher water absorption capacity and lower oil absorption capacity and apparent viscosity than arabic gum. Furthermore, the gums arabic and cashew tree present electrical charge in solution very different, while the isoelectric point of arabic gum is 1.8, the isoelectric point of cashew tree gum is 3.2. The lowest apparent viscosity of cashew tree gum presents as an advantage when the objective is beverage emulsion production and microcapsules by spray drying.

Keywords: cashew tree gum, purification, zeta potential, rheology and arabic gum.

2.1. Introdução

A goma do cajueiro é um heteropolissacarídeo ácido ramificado de baixa viscosidade aparente e alto peso molecular comparável em muitos aspectos com a goma arábica, com potencial para substituí-la em suas aplicações (Rosenthal, 1951; Lima et al., 2002), seja na indústria química na produção de cola, indústria farmacêutica e cosmética na produção de pílulas e cápsulas ou na indústria de alimentos na estabilidade de sucos, sorvetes e cervejas e produção de vinho de caju (Lima et al., 2002).

O abastecimento da goma arábica depende de condições incoercíveis tais como economia, clima e política da região (Yadav et al., 2007). O preço, qualidade e disponibilidade da goma arábica variam consideravelmente, o que torna desejável a obtenção de um substituto nacional de qualidade consistente (Leathers et al., 2009).

A goma do cajueiro surge não só como uma opção a substituição de parte de um insumo de origem africana, importado, o que apresenta grande importância na economia e na autossuficiência do país, além do potencial de exportação. Mas também é desejável expandir suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, na produção de emulsões para bebidas e microcápsulas.

Ademais, a goma do cajueiro surge como mais uma fonte de renda ao agronegócio do caju, em adição aos seus produtos mais nobres: castanha de caju e pedúnculo (caju), proporcionando mais empregos e uma alternativa de ocupação aos trabalhadores em fase de declínio ou senescência da planta.

O exsudado, por ser um material pegajoso secretado pela planta que endurece para selar a ferida e protegê-la contra infecções e dessecação (BeMiller e Huber, 2010), ao ser extraído traz consigo cascas, poeira, insetos e outras impurezas aderidas. Dessa forma, os processos de isolamento e purificação objetivam obter uma substância homogênea, livre de impurezas e quimicamente pura para uso industrial.

Os processos de isolamento e purificação de exsudados de planta que conservam as características originais das substâncias baseiam-se na obtenção

de um material solúvel em água e insolúvel em álcool, com ou sem transformação dos grupos ácidos em sais de sódio através da neutralização do pH com hidróxido de sódio. A fração insolúvel em água consiste de galhos, pedaços de ramos, insetos e gel insolúvel que se dissolve em certa medida em ebulição (Nussinovitch, 2010). A quantidade de gel insolúvel é considerada uma medida do valor da goma e, em geral, varia amplamente entre as gomas de exsudados de planta. Entretanto o material insolúvel não é um grande problema já que pode ser facilmente eliminado com um método de separação simples. O objetivo da precipitação em álcool é separar os polissacarídeos (substâncias insolúveis em álcool) dos mono e oligossacarídeos (solúveis em álcool) (Sarubbo et al., 2007).

A maioria dos processos de isolamento e purificação de gomas utiliza 3 a 5% (Ghosal e Thakur, 1981; Pinto et al., 1993; Rodrigues et al., 1993; Paula e Rodrigues, 1995; Lima et al., 2002; Sarubbo et al., 2004; Magalhães Junior et al., 2009; Silva et al., 2010) e 10% (Paula et al., 1998; Torquato et al., 2004; Oliveira et al., 2009; Paula et al., 2010; Paula et al., 2011) de exsudado bruto na etapa de dissolução.

Assuntos bastante atuais relacionados com o meio ambiente e aspectos econômicos são geração de resíduos e desperdício de bens não renováveis. Além disso, outros fatores também de importância econômica são rendimento e tempo de processo. Em busca do menor impacto ambiental e maior economia de processo, a concentração de 10%, sem dúvidas, seria a melhor opção em comparação a 4%, porém há a necessidade de se investigar o rendimento final destes processos.

Embora exista uma grande variedade de trabalhos científicos que avaliam a funcionalidade da goma do cajueiro, algumas características de importância tecnológica na indústria de alimentos ainda não foram investigadas. Dessa forma, este estudo objetivou caracterizar a goma do cajueiro quanto sua capacidade de absorção de água e solubilidade a 30, 60 e 90°C, capacidade de absorção de óleo, carga elétrica em solução em pH de 2 a 8, ponto isoelétrico, reologia nas concentrações de 5 a 20% m/v e composição centesimal, além de verificar o rendimento obtido nas concentrações de 4 e 10% (m/v) de exsudado bruto na

etapa de dissolução, definindo o melhor processo entre os dois observando questões ambientais e econômicas.

2.2. Material e métodos

2.2.1. Material

Exsudado bruto do cajueiro foi obtido nos meses de junho a outubro de 2011 no Campo Experimental de Pacajus (CEP) - CE da Embrapa Agroindústria Tropical. A coleta do exsudado bruto foi realizada manualmente utilizando sacos plásticos para acondicionamento e enviado ao laboratório de Tecnologias Não Convencionais do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Para o processo de purificação foi utilizado etanol 92,8 INPM. Os testes de capacidade de absorção de óleo utilizaram D-limoneno (Döhler Natural Food and Beverage Ingredients) e para efeito comparativo das análises reológicas, capacidade de absorção de água, solubilidade e capacidade de absorção de óleo, foi utilizada goma arábica (Synth).

2.2.2. Obtenção da goma purificada

Primeiramente, o exsudado bruto foi reduzido para tamanhos de 1 a 4 cm a fim de facilitar o processo de dissolução. A dissolução do exsudado bruto foi realizada nas concentrações de 4 e 10% (m/v), a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), sem agitação por 24h. O diagrama de fluxo do processo pode ser visualizado na Figura 2.1.

Após a dissolução, a solução foi filtrada em peneira com aberturas de aproximadamente 1 mm, o filtrado foi centrifugado a 5.000 rpm/10 min em centrífuga (Suprafug 22, Heraeus Sepatech), o sobrenadante foi separado, as impurezas retidas lavadas e novamente centrifugadas. O novo sobrenadante foi adicionado ao sobrenadante anterior e o precipitado descartado (gel insolúvel com impurezas menores).

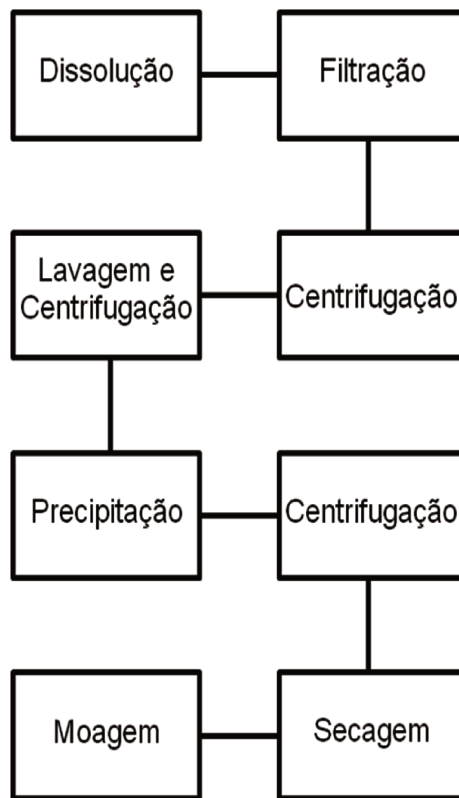


Figura 2.1. Diagrama de fluxo do processo de purificação.

Posteriormente, o sobrenadante foi precipitado em etanol (92,8 INPM) a 16°C na proporção 2:3 (solução de goma:etanol). O precipitado foi separado e o sobrenadante centrifugado a 5.000 rpm/5 min. O novo sobrenadante foi descartado e o novo precipitado adicionado ao precipitado anterior. A goma purificada foi disposta em bandeja de alumínio e seca em estufa com circulação de ar forçada (Nova Ética) a 50°C por 24h. Por fim, a amostra foi moída em moinho multiuso TE-631/2 (Tecnal) para obtenção da goma pulverizada e classificada por tamanho através de peneiramento em peneiras com aberturas de 80, 100, 170 e 250 mesh (ABNT).

O rendimento em porcentagem de goma purificada foi obtido pela Equação 2.1:

$$Rendimento(\%) = \frac{(massa\ final)}{(massa\ inicial)} \times 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

2.2.3 Composição centesimal

A composição centesimal da goma do cajueiro foi obtida conforme metodologia descrita pelo manual internacional de análises químicas AOAC (2006).

2.2.4 Potencial zeta e ponto isoelétrico (PI)

A goma do cajueiro purificada foi investigada em relação à carga de superfície. Solução contendo 0,2% m/v de goma em água deionizada foi preparada, agitada por 2 h em agitador magnético e mantida a 8°C/24 h para completa hidratação. Antes da análise, a solução foi mantida a temperatura de 25°C e filtrada em papel de filtro para obtenção de uma solução ausente de partículas sedimentadas. A leitura da carga elétrica em solução foi realizada no intervalo de pH de 2 a 8 com sete repetições em equipamento Zetasizer modelo Nano-Z (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, U. K.). Uma alíquota de 13 mL da amostra foi transferida para a cubeta, a qual foi equipada com dois canais de correção de pH, um para adição de NaOH 0,6 N e outro de HCl 0,6 N.

O ponto isoelétrico (PI) foi obtido pelo próprio equipamento (pH em que a carga elétrica foi zero).

2.2.5 Reologia

Suspensões (20 mL) de goma do cajueiro de 5, 10, 15 e 20% (m/v) e goma arábica 10% (m/v) em água destilada foram preparadas em tubos de ensaio com capacidade para 50 mL. O pH natural dos polissacarídeos foram mantidos, ou seja, as soluções apresentaram pH de aproximadamente 4,6 para goma do cajueiro e 4,5 para goma arábica, o mesmo pH foi mantido nas análises de solubilidade, capacidade de absorção de água e óleo. Os tubos permaneceram em banho-maria a 60°C por 4 horas, após esse tempo os tubos foram agitados em “vortex” (modelo 771, Fisatom) por 1 minuto e mantidos a 60°C em banho-maria por mais 2 horas para que houvesse a máxima solubilização da goma. As suspensões foram mantidas a 6°C até o dia seguinte para completa hidratação.

Antes de serem avaliadas as suspensões foram mantidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e agitadas em “vortex” por 5 s. As bolhas de ar incorporadas à amostra no momento da agitação foram cuidadosamente eliminadas previamente aos ensaios.

Primeiramente, ensaio de dependência do tempo foi realizado para verificar a existência de comportamento tixotrópico em reômetro com tensão controlada (AR2000ex, TA Instruments, USA). Em seguida, curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de deformação) foram realizadas com objetivo de caracterizar o comportamento ao fluxo da goma e possibilidade de correlacionar a concentração da goma com os índices de consistência (k) e de fluxo (n) através de um modelo matemático.

Para os ensaios foram utilizados geometria cone-placa com 2º de inclinação e 6 centímetros de diâmetro de base e temperatura de 25°C mantida através de sistema Peltier. A verificação de comportamento tixotrópico foi realizada através de ensaios com taxa de deformação constante com 2 minutos de repouso de 300s⁻¹ por 5 minutos. Já para os ensaios de fluxo foram realizados ensaios com curvas descendentes escalonadas de 300 a 0,1s⁻¹ a fim de garantir o estado estacionário.

2.2.6 Solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA)

Os testes de solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA) foram determinados de acordo com Betancur-Ancona et al. (2002) com algumas modificações. A determinação da CAA da goma do cajueiro consistiu da medida de entumescimento por ser bastante solúvel em água e devido à limitação da rotação da centrífuga. As amostras de gomas utilizadas foram de granulometria retida em peneira de 170 mesh. Suspensões de goma em água destilada (40 mL, 1% m/v) foram agitadas em “vortex” por 1 min. e colocadas a 30, 60 ou 90°C em banho-maria ultratermostático por 30 min sendo agitadas manualmente a cada 5 min. As suspensões foram centrifugadas a 1800 rpm/15 min (561,5 g) em centrífuga (modelo 116, FANEM) em tubos de centrífuga previamente pesados.

Alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram secas em estufa a 120°C por 5 h (Nova Ética), até massa constante, em placas de petri previamente pesadas. O restante do sobrenadante foi descartado, os tubos de centrífuga com a amostra entumescida foram drenados ao serem colocados invertidos sobre um papel toalha e pesados (massa intumescida). Medidas de solubilidade e CAA foram obtidas pelas equações 2.2 e 2.3, respectivamente:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{(\text{massa final})}{(\text{massa inicial})} \times 400 \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\text{CAA} \left(\frac{\text{g (água)}}{\text{g (amostra)}} \right) = \frac{\text{massa intumescida}}{\text{massa inicial} \times (100 - \% \text{ Solubilidade})} \times 100 \quad \text{Eq.2.3}$$

2.2.7 Capacidade de absorção de óleo (CAO)

A capacidade de absorção de óleo (CAO) foi determinada como descrito por Mirhosseini e Amid (2012) com poucas modificações. Amostra de goma (1 g) foi pesada e suspensa em 10 mL de D-limoneno em tubo de centrífuga. O tudo foi agitado em “vortex” por 2 min e centrifugado a 10000 rpm/30 min (15317 g) a 5°C em centrífuga (Allegra™ 25R, Beckman Coulter™, USA). O sobrenadante foi descartado e a amostra com óleo absorvido (massa intumescida) foi pesada. A CAO foi expressa pela equação 2.4:

$$\text{CAO} \left(\frac{\text{g óleo}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{\text{massa intumescida} - \text{massa da amostra}}{\text{massa da amostra}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

2.2.8 Análises estatísticas

Os processos foram realizados em três repetições e as análises foram realizadas em triplicata. As similaridades e diferenças entre os resultados obtidos nas repetições dos processos e dos diferentes tratamentos foram observados por Análise de Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey com o programa Statistica® 7 (Statsoft, USA).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Obtenção da goma purificada

A Figura 2.2 ilustra os materiais obtidos no processo de purificação.

Os rendimentos encontrados no presente trabalho, $55 \pm 14\%$ e $59 \pm 11\%$, utilizando 4 e 10% m/v de concentração de dissolução, respectivamente, não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) (Figura 2.3). Os valores de rendimentos obtidos no presente trabalho foram bastante baixos quando comparados com o rendimento obtido por Rodrigues et al. (1993) de 78%. A causa dos baixos rendimentos encontrados está na heterogeneidade da matéria-prima, presença de pó, cascas de árvores e insetos, já que os mesmos utilizaram exsudado bruto isento de impurezas, ou seja, o rendimento deles foi menor já que houve uma etapa prévia.

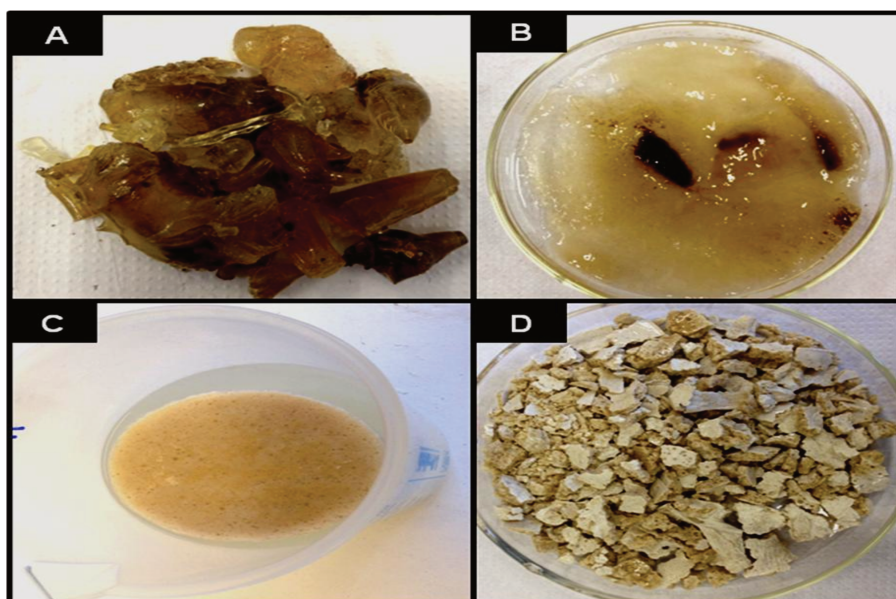
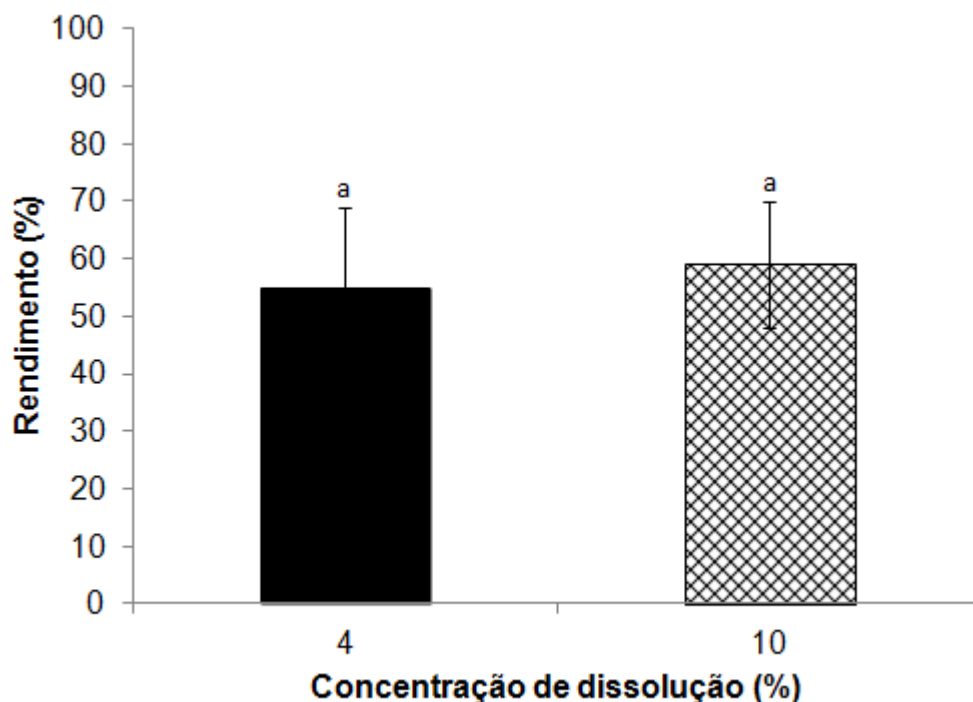


Figura 2.2. Processo de purificação da goma do cajueiro. (A) Exsudado bruto do cajueiro. (B) Impurezas e gel insolúvel obtidos após centrifugação. (C) Precipitação da goma em álcool. (D) Goma obtida após secagem em estufa.

Ao avaliar o efeito da concentração de dissolução no rendimento final da goma (Figura 2.3), observa-se que uma concentração inicial de exsudado de 10%

não o alterou significativamente, sugerindo que essa concentração é uma boa opção para o processo de purificação não somente pelo rendimento observado, mas também pela redução na geração de resíduos, menor custo com reagentes, menor tempo de processo e menor desgaste de equipamentos. A utilização de uma concentração de 10% (m/v) de exsudado bruto reduz em 60% o consumo de água e etanol.



*Letras iguais indicam que não houve diferença significativa entre os processos a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 2.3. Rendimento obtido com o processo de purificação utilizando 4 e 10% (m/v) de exsudado bruto na etapa de dissolução.

Concentrações maiores (17 e 30% m/v) foram utilizadas em ensaios preliminares, porém foram descartadas, pois o tempo de dissolução passou a ser muito grande (dias) o que inviabilizou o método. Dessa forma, a possibilidade de se utilizar uma concentração de 10% ao invés de 4% aplica-se para as condições

utilizadas no presente trabalho, cujo comportamento poderá não ser extrapolado para escalas industriais.

2.3.2 Composição centesimal

A composição centesimal obtida no presente estudo (Tabela 2.1) apresentou pequena variação em relação às composições encontradas por outros autores para a goma do cajueiro de mesma origem (Lima et al., 2002) e de nacionalidades diferentes (venezuelana, papuana e indiana).

Table 2.1. Composição química da goma do cajueiro (*A. occidentale*) obtida de diferentes regiões.

Composição Centesimal	Goma brasileira (presente estudo)	Goma venezuelana (Pinto et al., 1995)	Goma Indiana (Anderson et al., 1974)	Goma papuana (Anderson et al., 1974)	Goma brasileira (Lima et al., 2002)
Cinzas (%)	0,84 ± 0,05	1,70	1,3	1,10	0,95
Umidade (%)	10,51 ± 0,14	11,10	9,5	7,90	7,40
Proteína (%)	0,90 ± 0,03	0,94	2,8	1,00	0,50
Lipídeos (%)	0,01 ± 0,00	-	-	-	0,06
Carboidratos (%)	98,25 ± 0,05	-	-	-	98,49
Arabinose (%)	-	31	14	15	14
Galactose (%)	-	49	61	63	61

A goma indiana, apesar de apresentar a mesma quantidade dos açúcares arabinose e galactose que a goma brasileira, apresenta maior quantidade de proteínas, característica importante do ponto de vista tecnológico já que pode apresentar menor solubilidade, porém melhor capacidade emulsificante (Tabela 2.1). Já a papuana, além de apresentar praticamente a mesma quantidade dos açúcares arabinose e galactose, apresenta também quantidade de proteína bem mais próxima à brasileira. Quanto à venezuelana, esta apresenta quantidade de

proteína similar à brasileira com menores concentrações dos açúcares arabinose e galactose.

Dessa forma, pode-se observar que a composição química da goma do cajueiro, como todo produto vegetal, varia com as diferentes regiões de produção (Tabela 2.1).

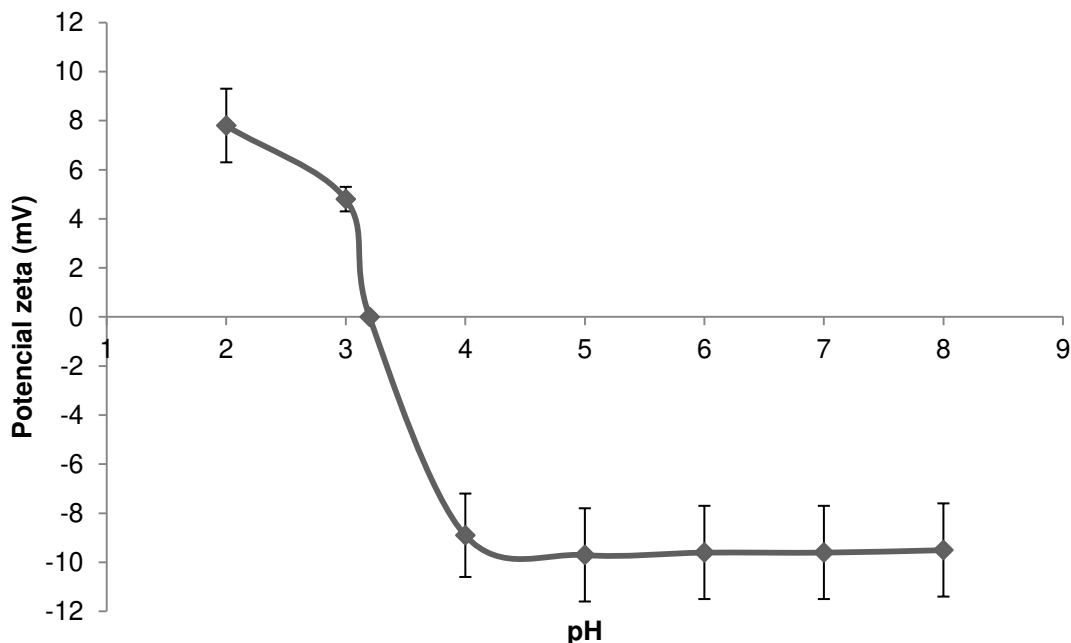
Do ponto de vista tecnológico, os hidrocolóides podem apresentar capacidade emulsificante, como por exemplo, a goma arábica. De acordo com Al-Assaf et al. (2009), a fração responsável pela atividade emulsificante da goma arábica é o complexo proteína-polissacarídeo (proteína arabinogalactana) o qual é formado pelo pequeno conteúdo proteico presente na goma (aproximadamente 2% de sua composição total) e o dissacarídeo composto pelos monossacarídeos arabinose e galactose (arabinogalactana). Esse complexo corresponde 10 e 6% do conteúdo total do peso molecular da goma arábica e goma do cajueiro, respectivamente (Nussinovitch, 2010). Assim, pela análise de composição centesimal a goma do cajueiro possui potencial para se tornar um agente emulsificante assim como a goma arábica.

2.3.3 Potencial zeta e ponto isoelétrico (PI)

A informação da carga elétrica das substâncias em diversos pHs é muito útil na construção civil, indústria química, farmacêutica, cosmética e alimentícia. Complexos de interação eletrostática podem ser formados conhecendo o potencial zeta e aplicados nas mais diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, na liberação controlada de aromas, sabores e fármacos.

A Figura 2.4 apresenta as medidas obtidas de potencial zeta no pH de 2 a 8 para a goma do cajueiro. A goma do cajueiro apresentou carga elétrica em solução positiva de +7,8 mV em pH 2 quando avaliada em pH abaixo do seu ponto isoelétrico (PI = 3,2) e apresentou potencial zeta negativo de -9,7 mV em pH 5, quando avaliada em pH acima do seu PI.

Como a baixa reprodutibilidade das medidas de mobilidade eletroforética é uma questão a ser considerada (Medrzycka, 1991), o alto desvio padrão obtido é justificável.



* Os pontos representam as médias dos resultados obtidos e as barras verticais correspondem os resultados de desvio padrão para cada valor.

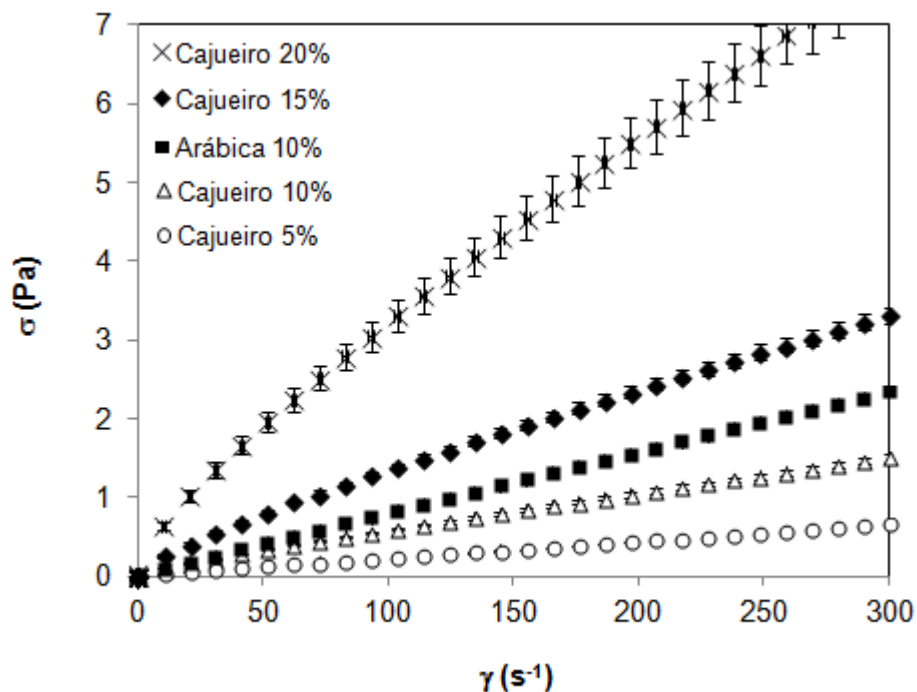
Figura 2.4. Medida de carga elétrica da goma do cajueiro em solução no pH de 2 a 8.

A goma do cajueiro é um biopolímero e como mostrado na varredura de potencial zeta (Figura 2.4) é um composto anfifílico, pois apresenta cargas positivas e negativas em sua composição. Dessa forma, a medida de carga elétrica, também sugere que a goma do cajueiro apresenta potencial para ser utilizado como agente emulsificante.

O PI da goma arábica apresentado na literatura é de 1,85 (Klassen e Nickerson, 2012), ou seja, muito inferior ao da goma do cajueiro. Considerando a aplicação de ambas as gomas como agentes emulsificantes, a medida de estabilidade das emulsões através da leitura do potencial zeta irá apresentar grande variação entre elas, sendo uma considerada mais ou menos estável dependendo do quanto o pH da emulsão se distancia ou se aproxima do seu PI.

2.3.4. Reologia

A Figura 2.5 apresenta as curvas de fluxo obtidas para a goma do cajueiro nas concentrações 5, 10, 15 e 20% m/v e goma arábica 10% m/v nas taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) de 0,1 a 300s⁻¹.



*Os pontos representam as médias dos resultados obtidos e as barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

Figura 2.5. Comportamento ao fluxo (25°C) de soluções de goma do cajueiro (5, 10, 15 e 20%) e de goma arábica (10%).

A partir da Figura 2.5, observou-se um aumento das medidas de tensão de cisalhamento conforme aumentou a taxa de deformação para uma dada concentração de goma, e esse aumento por não ser linear (constante ao longo da taxa de deformação), descaracteriza o comportamento da goma do cajueiro como um fluido Newtoniano. Dessa forma, o comportamento ao fluxo da goma do cajueiro foi característico de comportamento pseudoplástico sem tensão inicial e, com isso, utilizou-se o modelo da Lei da Potência (Ostwald-de-Waele) (Equação 2.5) para explicar tal comportamento.

$$\sigma = K\gamma^n \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde, σ é tensão de cisalhamento, k índice de consistência, γ taxa de deformação e n índice de comportamento do fluxo.

Considerando apenas as curvas de 10% de suspensões de goma arábica e goma do cajueiro (Figura 2.5), observou-se que a goma arábica possui maior viscosidade aparente (η_a) (maior tensão de cisalhamento para cada taxa de deformação) que a goma do cajueiro, já que a viscosidade aparente é diretamente proporcional a tensão (Equação 2.6).

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{k\gamma^n}{\gamma} = k\gamma^{n-1} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Ainda na Figura 2.5 pode-se observar que o aumento na concentração de goma proporcionou um aumento na consistência da solução, conforme já era esperado (Mothé e Rao, 1999).

Os polissacarídeos por atuarem como ligantes, agentes de suspensão, formadores de filmes, inibidores de cristalização e espessantes são substâncias de grande interesse para o estudo da reologia.

Quanto maior foi a concentração de goma, mais distante foi seu comportamento ao fluxo ao comportamento de um fluido Newtoniano ($n=1$), ou seja, maior o comportamento pseudoplástico (Figura 2.6). Também pode ser observado que, quando a quantidade de goma em solução foi aumentada, houve um aumento exponencial da consistência do fluido (k), característica interessante devido sua aplicação, pois ao se adicionar um pouco mais de goma em um alimento pode-se obter um aumento exponencial de sua consistência, indicando que é possível adicioná-lo em menores quantidades e, portanto proporcionando menores custos.

Pode-se observar ainda na Figura 2.6 que o índice de fluxo (n) apresentou uma legítima curva sigmoidal enquanto o índice de consistência (k) apresentou uma característica curva exponencial, permitindo ambos apresentarem um modelo matemático que relaciona a concentração de goma com o índice de fluxo

(Equação 2.7) e índice de consistência (Equação 2.8) com 0,999 de confiança (R^2) (Tabela 2.2).

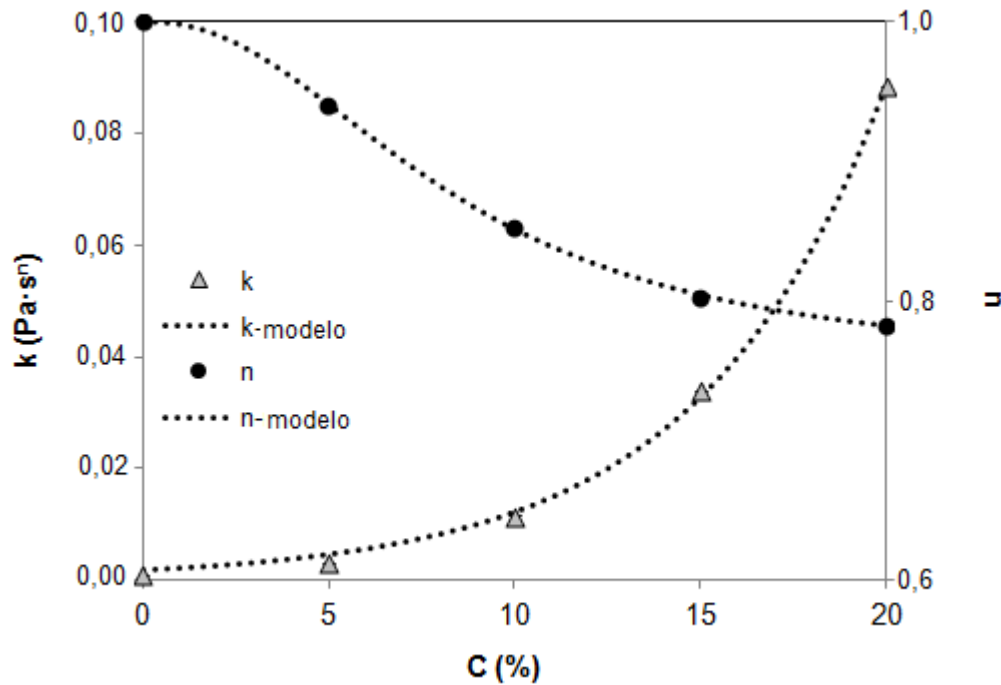


Figura 2.6. Variação de “k” e “n” em função da concentração de goma.

O índice de consistência e índice de comportamento do fluxo da goma arábica na concentração de 10% m/v foram de $9,2 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}^n$ e 0,97, respectivamente. Observando-se ainda a Tabela 2.2, a goma do cajueiro apresentou maior índice de consistência (k) que a goma arábica, ou seja, se fosse observado apenas o resultado de k, poderia ser constatado que a consistência da goma do cajueiro é maior que a da goma arábica. Entretanto, o elevado valor de índice de fluxo (n) da goma arábica, faz com que apresente maior viscosidade aparente que a goma do cajueiro.

Sabe-se que a uma temperatura constante, a consistência de uma solução aquosa depende principalmente do peso molecular do polímero, da composição e concentração do polímero e da taxa de deformação utilizada. Para uma mesma faixa de taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), uma solução apresentará maior consistência quanto maior for o peso molecular e concentração do polímero. Dessa forma, a

goma arábica (6×10^5 Da) (Aoki et al, 2007) por apresentar maior peso molecular que a goma do cajueiro ($1,6 \times 10^4$ Da) (Paula e Rodrigues, 1995), apresentou maior viscosidade aparente e a consistência da goma do cajueiro foi maior com o aumento de sua concentração.

Tabela 2.2. Parâmetros do modelo das dispersões de goma do cajueiro.

Concentração (%, m/v)	Índice de consistência (Pa.s ⁿ)	Índice de comportamento de fluxo (adimensional)	R ²
5	$3,0 \times 10^{-3}$	0,94	0,999
10	$1,2 \times 10^{-2}$	0,85	0,999
15	$3,4 \times 10^{-2}$	0,80	0,999
20	$8,8 \times 10^{-2}$	0,78	0,999

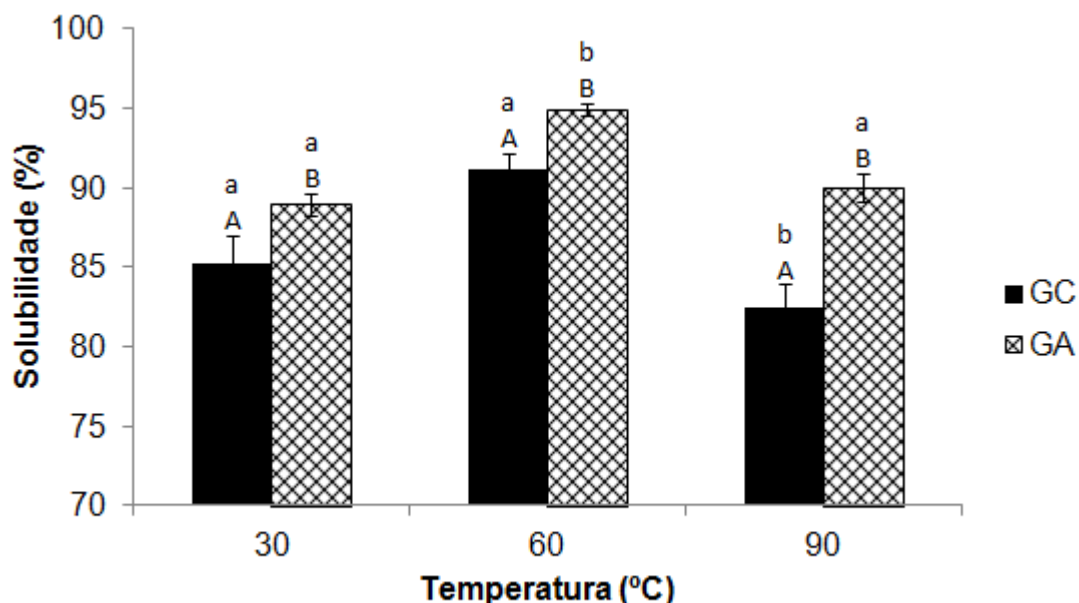
$$n(C) = 0,7513 + \left[\frac{1-0,7513}{1+(0,1195.C)^b} \right] \text{ Eq. 2.7}$$

$$k(C) = 0,00165 \cdot e^{0,199.C} \text{ Eq. 2.8}$$

2.3.5. Solubilidade

Para que os hidrocolóides exerçam suas propriedades funcionais de modificação de aparência e textura dos produtos é necessário que estejam bastante solubilizados em água (Mirhosseini e Amid, 2012). A interação dos hidrocolóides com as moléculas de água depende das ligações de pontes de hidrogênio, temperatura e da formação de agregados de água (Mirhosseini e Amid, 2012).

A Figura 2.7 apresenta os resultados de solubilidade da goma arábica e da goma do cajueiro obtidos a 30, 60 e 90°. Como pode ser observado o processo de aquecimento a 60°C foi suficiente para dissolver quase que em sua totalidade as duas gomas. A goma arábica apresentou solubilidade ligeiramente superior (4% quando avaliadas a 30 e 60°C e 8% maior a 90°C) que a goma do cajueiro.



*Letras minúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as solubilidades nas diferentes temperaturas para uma mesma goma com 5% de significância. **Letras maiúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa das solubilidades entre as gomas para uma determinada temperatura a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão para cada valor.

Figura 2.7. Solubilidade da goma arábica e goma do cajueiro a 30, 60 e 90°C: GC (goma do cajueiro) e GA (goma arábica).

Além disso, ainda na Figura 2.7, são observados comportamentos diferentes da goma arábica e goma do cajueiro quanto à solubilidade quando submetidas ao aquecimento. A goma do cajueiro apresenta a mesma solubilidade quando submetida às temperaturas de 30 e 60°C e se torna mais insolúvel quando a 90°C. Já a goma arábica aumentou a solubilidade com o aumento de temperatura de 30 a 60°C e também apresentou diminuição quando aos 90°C.

A solubilidade em água de uma substância vai depender da presença de grupos hidroxilas em sua composição para que possam fazer pontes de hidrogênio com a água, além da natureza dos monossacarídeos presentes, do tipo de ligações entre os açúcares (α ou β) e da habilidade de se associarem por interações intermoleculares (Ghorbani et al., 2011).

A maior solubilidade das gomas quando aquecidas pode ser explicada pelo rompimento de pontes de hidrogênio entre as cadeias polissacarídicas, expondo seus grupos hidroxilas para a água (Sciarini et al. 2009).

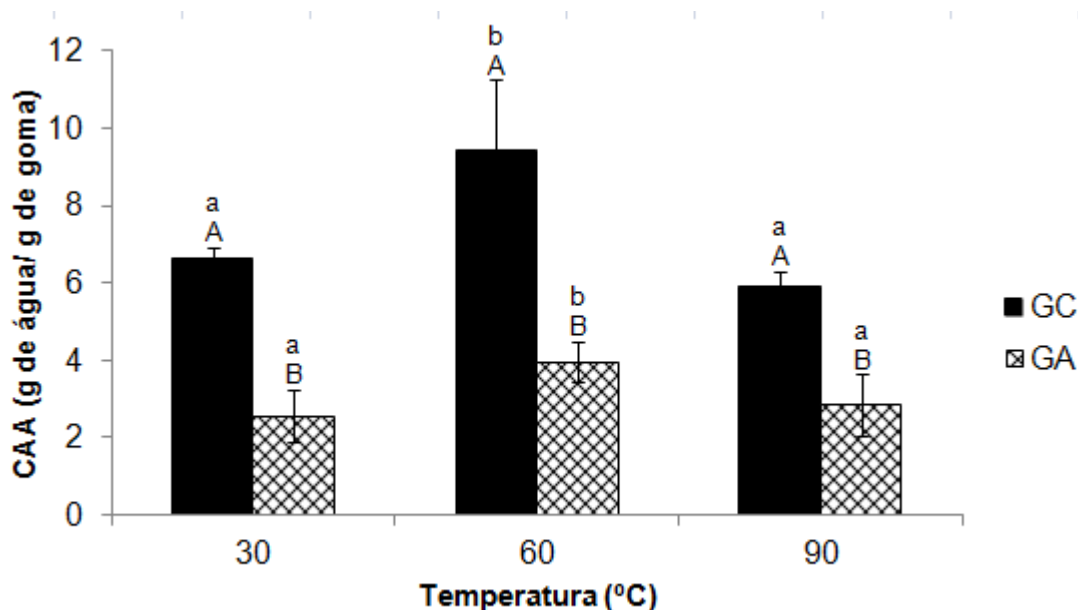
Sciarini et al. (2009) avaliaram a solubilidade a 30, 60, 70 e 90°C das gomas guar e xantana e obtiveram valores inferiores aos da goma arábica e goma do cajueiro em todas as temperaturas avaliadas. A goma guar apresentou maior solubilidade que a goma xantana na temperatura de 30°C (65% e 60%, respectivamente). Entretanto, a goma guar não apresentou maior solubilidade com o aumento de temperatura. Já para goma xantana foi observado um comportamento semelhante ao da goma arábica, havendo um aumento na solubilidade a 60°C de 33,3% e uma redução de 12,5% a 90°C. A possível justificativa pela redução na solubilidade da goma xantana foi atribuída a uma provável gelificação da goma, o que também pode ter ocorrido com a goma arábica e goma do cajueiro que, conseqüentemente, também apresentaram solubilidade reduzida a 90°C.

2.3.6. Capacidade de absorção de água (CAA)

Propriedades de hidratação são influenciadas não só pela solubilidade, mas também pela capacidade de absorção de água (CAA). A larga aplicação das gomas está relacionada à sua habilidade de absorver água para formar géis ou soluções altamente consistentes (Simas-Tosin et al., 2010).

Na Figura 2.8 pode-se observar a CAA da goma arábica e goma do cajueiro a 30, 60 e 90°C. A goma do cajueiro apresentou maior CAA que a goma arábica em todas as temperaturas avaliadas (63% maior a 30°C, 58% a 60°C e 52% a 90°C) (Figura 2.8), o que sugere que a goma do cajueiro apresenta quantidades superiores de frações hidrofílicas capazes de fazerem pontes de

hidrogênio com a água do que a goma arábica, já que ambas possuem conformação estrutural similar.



*Letras minúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as solubilidades nas diferentes temperaturas para uma mesma goma com 5% de significância. **Letras maiúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa nas solubilidades entre as gomas para uma mesma temperatura a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 2.8. CAA da goma do cajueiro e goma arábica a 30, 60 e 90°C: GC (goma do cajueiro) e GA (goma arábica).

Apesar da goma arábica e goma do cajueiro diferirem estatisticamente entre si ($p < 0,05$) nos valores de CAA em todas as temperaturas avaliadas, observa-se semelhança no comportamento das gomas ao longo do aquecimento (Figura 2.8). As CAA aumentaram ao serem aquecidas de 30 a 60°C e reduziram ao serem aquecidas de 60 a 90°C.

A mesma explicação utilizada para o aumento de solubilidade da goma ao ser aquecida a 60°C pode ser aplicada para a CAA. As gomas quando aquecidas podem apresentar rompimento de pontes de hidrogênio entre as cadeias polissacarídicas, expondo seus grupos hidroxilas que irão formar pontes de hidrogênio com a água (Sciarini et al. 2009), aumentando a sua CAA.

Sciarini et al. (2009) avaliaram a CAA da goma xantana e goma guar a temperatura ambiente e obtiveram valores de 26 e 27 g água/g de amostra, respectivamente. Comparando-se os valores obtidos para goma xantana e goma guar com os obtidos a 30°C para goma do cajueiro (7 g de água/g de amostra) e goma arábica (3 g de água/g de amostra), os valores obtidos para goma arábica e goma do cajueiro são bastante baixos. O elevado peso molecular, encontrado na literatura, da goma xantana ($4,2 \times 10^6$ Da) (Faria et al. 2011) e goma guar ($1,5 \times 10^6$ Da) (Razavi et al, 2012) justificam a maior CAA dessas gomas em comparação aos pesos moleculares encontrados para goma arábica (6×10^5 Da) (Aoki et al, 2007) e goma do cajueiro ($1,6 \times 10^4$ Da) (Paula e Rodrigues, 1995). Entretanto, apesar de a goma arábica apresentar maior peso molecular que a goma do cajueiro, sua menor CAA pode estar relacionada à maior presença de frações hidrofóbicas (complexo proteína-polissacarídeo), como mencionado anteriormente.

2.3.7. Capacidade de absorção de óleo (CAO)

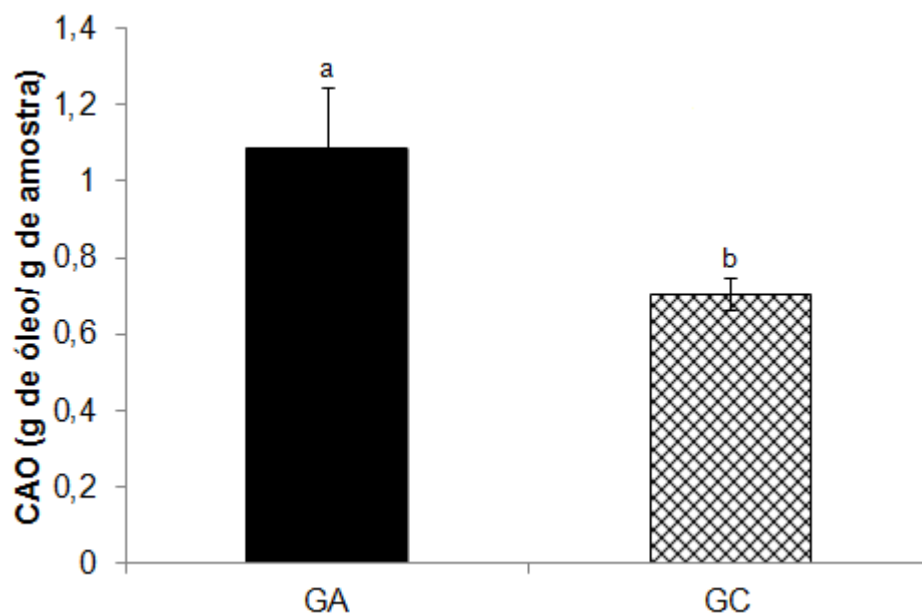
A capacidade de absorção de óleo (CAO) dos hidrocolóides depende de suas estruturas químicas e conformacionais, ou seja, da razão e posição de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos presentes em sua estrutura (Mirhosseini e Amid, 2012).

A Figura 2.9 apresenta os resultados de CAO da goma do cajueiro e goma arábica. A goma arábica apresentou maior capacidade de absorção de óleo que a goma do cajueiro, conforme esperado, já que a goma do cajueiro apresentou maior CAA, o que sugere que a goma arábica apresente mais frações hidrofóbicas em sua composição química do que a goma do cajueiro.

A goma arábica apresentou CAO de 1,1 g de óleo/ g de amostra, valor 36% maior que o encontrado para a goma do cajueiro (0,7 g de óleo/ g de amostra), diferindo estatisticamente entre si ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos para a goma arábica e goma do cajueiro estão de acordo com valores encontrados por Mirhosseini e Amid (2012) que avaliaram a CAO de uma goma obtida da semente de Durian (fruta popular no sudeste

asiático) e observaram que os resultados variaram com o método de extração da goma de 0,44 a 1,3 g de óleo/g de amostra. A CAO de uma goma obtida também de exsudado de planta (goma caraia) foi avaliada por Galla e Dubasi (2010) e os resultados obtidos de 0,81 a 1,14 g de óleo/g de amostra foram superiores aos encontrados para goma do cajueiro e inferiores ao da goma arábica.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre os resultados. As barras verticais correspondem ao desvio padrão obtido para cada valor.

Figura 2.9. CAO das gomas arábica e do cajueiro: GA (goma arábica) e GC (goma do cajueiro).

A alta CAO está relacionada ao maior caráter hidrofóbico do hidrocolóide. O principal mecanismo de retenção de óleo é atribuído às cadeias apolares de proteínas (Kinsela, 1976) e a presença de aminoácidos apolares (Lazos, 1992). Dessa forma, a maior concentração de proteína presente na goma arábica justifica sua maior CAO quando comparada à goma do cajueiro.

2.4. Discussões gerais

A diferença na carga elétrica dos dois hidrocolóides (goma arábica e goma do cajueiro) é uma característica bastante importante. O fato do pH do ponto isoelétrico da goma do cajueiro ser mais elevado (PI=3,2) que o da goma arábica encontrado na literatura (PI=1,85) (Klassen e Nickerson, 2012), possibilita interações eletrostáticas diferentes para as duas substâncias, principalmente em pH mais ácido. Associações entre goma do cajueiro (positiva) e goma arábica (negativa) seria possível em pH acima de 1,85 e inferior a 3,12, por exemplo.

A baixa viscosidade aparente da goma arábica é uma característica muito apreciada industrialmente, o que possibilita a goma uma vasta aplicação, seja na elaboração de confeitos, bebidas, aromas encapsulados e produtos farmacêuticos e, por isso, buscam-se processos que reduzam a consistência de gomas para que se assemelhem a viscosidade aparente da goma arábica (Leathers et al., 2009). Dessa forma, a menor consistência da goma do cajueiro em comparação a goma arábica apresenta-se como uma vantagem em aplicações industriais como emulsões para bebidas e microcápsulas por atomização.

A maior CAA da goma do cajueiro não está relacionada ao seu peso molecular, mas possivelmente com seu maior caráter hidrofílico (menores quantidades de proteínas) que a goma arábica, o que também justifica a maior CAO da goma arábica em comparação a goma do cajueiro. A menor CAO da goma do cajueiro pode ser uma desvantagem como agente emulsificante, já que este apresentará menor capacidade em se adsorver nas gotículas de óleo. Entretanto, na produção de microcápsulas por atomização, essa característica pode ser positiva, pois uma menor afinidade do encapsulante (goma) com o óleo evitaria maior exposição do óleo com o ar e, conseqüente, redução em sua oxidação.

2.5. Conclusões

A concentração de exsudado bruto inicial de 10% no processo de purificação é mais adequada que uma concentração de 4% (nas condições de

purificação utilizadas no presente estudo), pois além de apresentarem o mesmo rendimento, a utilização da concentração de 10% proporciona redução nos custos e tempo de processo, menor desgaste de equipamentos e diminuição dos custos com tratamento de resíduos.

A goma do cajueiro é um biopolímero anfifílico com ponto isoelétrico em torno de 3,2, o que sugere seu uso como agente emulsificante. Em solução, a goma do cajueiro apresenta comportamento pseudoplástico e baixa viscosidade aparente mesmo em concentrações altas de até 20% de goma. A goma do cajueiro apresenta menor consistência, alta solubilidade em água, maior capacidade de absorção de água (CAA) e menor capacidade de absorção de óleo (CAO), quando comparada a goma arábica.

2.5. Referências Bibliográficas

AL-ASSAF, S.; SAKATA, M.; McKENNA, C.; AOKI, H.; PHILLIPS, G. O. Molecular associations in acacia gums. **Structural Chemistry**, v. 20, p. 325-336, 2009.

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

AOAC International: Guidelines for laboratories performing microbiological and chemical analyses of food and pharmaceuticals. Gaithersburg, Md.: AOAC, 48 p, 2006.

AOKI, H.; KATAYAMA, T.; OGASAWARA, T.; SASAKI, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. Characterization and properties *Acacia senegal* (L.) Willd. var. Senegal with enhanced properties (*Acacia* (sen) SUPER GUM™): Part 5. Factors affecting the emulsification of *Acacia senegal* and *Acacia* (sen) SUPER GUM™. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 353-358, 2007.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4th ed. Artmed, Porto Alegre, p. 611-658, 2010.

BETANCUR-ANCONA, D.; LÓPEZ-LUNA, J.; CHEL-GUERRERO, L. Comparison of the chemical composition and functional properties of Phaseolus lunatus prime and tailing starches. **Food Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 217-225, 2002.

FARIA, S.; PETKOWICZ, C. L. O.; DE MORAIS, S. A. L.; TERRONES, M. G. H.; DE RESENDE, M. M.; DE FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 469-476, 2011.

GALLA, N.R.; DUBASI, G.R. Chemical and functional characterization of gum karaya (*Sterculia urens* L.) seed meal. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 479–485, 2010.

GHORBANI GORJI, E.; MOHAMMADIFAR, M.A.; EZZATPANAH, H. Influence of gum tragacanth, *Astragalus gossypinus*, addition on stability of non-fat Doogh, an Iranian fermented milk drink. **International Journal of Dairy Technology**, v. 64, p. 262–368, 2011.

GHOSAL, P. K.; THAKUR, S. Structural features of the acidic polysaccharide of *Spondias pinnata* gum exudate. **Carbohydrate Research**, v. 98, p. 75-83, 1981.

KINSELLA, J. E. Functional properties of proteins in foods: A survey. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 4, p. 219–280, 1976.

KLASSEN, D. R.; NICKERSON, M. T. Effect of pH on the formation of electrostatic complexes within admixtures of partially purified pea proteins (legumin and vicilin) and gum Arabic polysaccharides. **Food Research International**, v. 46, p. 167-176, 2012.

LAZOS, E. S. Certain functional properties of defatted pumpkin seed flour. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 42, p. 257–273, 1992.

LEATHERS, T. D.; NUNNALLY, M. S.; CÔTÉ, G. L. Modification of alternan by dextranase. **Biotechnology Letters**, v. 31, p. 289-293, 2009.

LIMA, R. S. N.; LIMA, J. R.; SALIS, C. R.; MOREIRA, R. A. Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 35, p.45-53, 2002.

MAGALHÃES JUNIOR, G. A.; SANTOS, C. M. W.; SILVA, D. A.; MACIEL, J. S.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; DE PAULA, R. C. M. Microspheres of chitosan/carboxymethyl cashew gum (CH/CMCG): Effect of chitosan molar mass and CMCG degree of substitution on the swelling and BSA release. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 217-222, 2009.

MEDRZYCKA, K. B. The effect of particle concentration on zeta potential in extremely dilute solutions. **Colloid & Polymer Science**, v. 269, p. 85-90, 1991.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. Influence of chemical extraction conditions on the physicochemical and functional properties of polysaccharide gum from durian (*durio zibethinus*) seed. **Molecules**, v. 17, p. 6465-6480, 2012.

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

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

OLIVEIRA, M. A.; MAIA, G. A.; DE FIGUEIREDO, R. W.; DE SOUZA, A. C. R.; DE BRITO, E. S.; DE AZEREDO, H. M. C. Addition of cashew tree gum to maltodextrin-based carriers for spray drying of cashew apple juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 641-645, 2009.

PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F.. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p.177–181, 1995.

PAULA, R. C. M.; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, p. 27-35, 1998.

PAULA, H. C. B.; DE OLIVEIRA, E. F.; ABREU, F. O. M. S.; PAULA, R. C. M.; DE MORAIS, S. M.; FORTE, M. M. C. Esferas (beads) de alginato como agente encapsulante de óleo de croton zehntneri Pax et Hoffm. **Polímeros**, v. 20, p. 112-120, 2010.

PAULA, H. C. B.; SOMBRA, F. M.; CAVALCANTE, R. F.; ABREU, F. O. M. S.; PAULA, R. C. M. Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with *Lippia sidoides* essential oil. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 173-178, 2011.

PINTO, G. L.; ALVAREZ, S.; MARTÍNEZ, M.; ROJAS, A.; LEAL, E. Structural studies of *Melicocca bijuga* gum exudate. **Carbohydrate Research**, v. 239, p. 257-265, 1993.

PINTO, G. L.; MARTÍNEZ, M.; MENDOZA, J. A.; OCANDO, E.; RIVAS, C. Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 23, p. 151-156, 1995.

RAZAVI, S. M. A.; MOGHADDAM, T. M.; EMADZADEH, B.; SALEHI, F. Dilute solution properties of wild sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 205-210, 2012.

RODRIGUES, J. F.; DE PAULA, R. C. M.; COSTA, S. M. O. Métodos de isolamento de gomas naturais: comparação através da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 31-36, 1993.

ROSENTHAL, F.R.T. **Goma do cajueiro: estudo químico e tecnológico**. Rio de Janeiro, RJ : Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, 35p. (Documentos, sn), 1951.

SARUBBO, L. A.; OLIVEIRA, L. A.; PORTO, A. L. F.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; TAMBOURGI, E. B. Partition of proteins in aqueous two-phase systems based on cashew-nut tree gum and poly(ethylene glycol). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, p. 685-691, 2004.

SARUBBO, L. A.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; PORTO, A. L. F.; TAMBOURGI, E. B.; OLIVEIRA, L. A. A goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) como sistema inovador de extração líquido-líquido. **Exacta**, v. 5, p. 145-154, 2007.

SCIARINI, L. S.; MALDONADO, P. D.; RIBOTTA, P. D.; PÉREZ, A. E.; LEÓN, A. E. Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 306-313, 2009.

SILVA, D. A.; MACIEL, J. S.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; DE PAULA, R. C. M. Polysaccharide-based nanoparticles formation by polyelectrolyte complexation of carboxymethylated cashew gum and chitosan. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5605-5610, 2010.

SIMAS-TOSIN, F. F.; BARRAZA, R. R.; PETKOWIICZ, C. L. O.; SILVEIRA, J. L. M.; SASSAKI, G. L.; SANTOS, E. M. R.; GORIN, P. A. J.; IACOMINI, M. Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudates. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 486–493, 2010.

TORQUATO, D. S.; FERREIRA, M. L.; SÁ, G. C.; BRITO, E. S.; PINTO, G. A. S. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, p. 505-507, 2004.

YADAV, M. P.; JOHNSTON, D. B.; HOTCHKISS JUNIOR, A. T.; HICKS, K. B. Corn fiber gum: a potential gum arabic replacer for beverage flavor emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1022-1030, 2007.

Capítulo 3. Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas características tecnológicas da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas características tecnológicas da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

Resumo

Alta pressão dinâmica (APD) é apresentada como uma alternativa à modificação física de polissacarídeos com o objetivo de melhorar suas características tecnológicas. A goma do cajueiro tem sido mencionada como um possível substituinte da goma arábica em suas aplicações na indústria de alimentos. Este estudo objetivou avaliar o efeito do processamento a APD nas características tecnológicas da goma do cajueiro: solubilidade, capacidade de absorção de água (CAA), capacidade de absorção de óleo (CAO) e propriedades reológicas. Goma do cajueiro purificada foi processada sob pressões selecionadas (0, 10, 20, 30, 40 e 50 MPa, 15% m/v), liofilizada e avaliada quanto a solubilidade e CAA a 30, 60 e 90°C, CAO e propriedades reológicas. Goma do cajueiro liofilizada sem processamento foi utilizada como controle. A APD aumentou a solubilidade da goma em 5% a 30°C, 4% a 60°C e 12% a 90°C, e reduziu em 66% a CAA da goma a 30°C, 44% a 60°C e 25% a 90°C. APD também reduziu a CAO da goma em 63%. Quanto às propriedades reológicas, o índice de consistência (k) diminuiu em 69% e o índice de comportamento (n) aumentou em 16%, aproximando o comportamento de fluxo da goma (10% m/v) ao de um fluido Newtoniano. O decréscimo de “k” e elevação de “n” puderam ser descritos através de uma função exponencial. Os resultados indicam que a APD é capaz de modificar as características tecnológicas da goma do cajueiro (aumento na solubilidade, redução de viscosidade aparente) o que pode ser interessante para produção de emulsões para bebidas ou microcápsulas por atomização.

Palavras-chave: goma do cajueiro, homogeneização à alta pressão, solubilidade, capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo e reologia.

Effect of dynamic high pressure (DHP) on technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.)

Abstract

Dynamic high pressure (DHP) is presented as an alternative to physical modification of polysaccharides to improve their technological properties. The cashew tree gum has been mentioned as a possible alternative emulsifier to replace arabic gum in some food applications. This study aimed to evaluate the effect of DHP on functional characteristics of cashew tree gum: solubility, water absorption capacity (WAC), oil absorption capacity (OAC) and rheological properties. Purified gum was processed under selected pressures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 MPa (15%, m/v), freeze-dried and evaluated for solubility and WAC to 30, 60 and 90°C, OAC and rheological properties. Cashew tree gum freeze-dried without processing was used as control. DHP increased the solubility of the gum up to 5% at 30°C, 4% at 60°C and 12% at 90°C, DHP reduced by 66 % the WAC of the gum at 30°C, 44% at 60°C and 25% at 90°C. DHP also reduced OAC of the gum by 63%. As far as the rheological properties were concerned, the consistency index (k) decreased by 69% and increased the flow rate (n) by 16%, making the gum closer to the behavior of a Newtonian fluid. The decay of “k” and the rise of “n” were adjusted with an exponential model. The results suggest that DHP is able to modify the technological properties of cashew tree gum (increased solubility and decreased apparent viscosity) which might be interesting for the production of beverage emulsions or microcapsules by spray-dryer .

Keywords: cashew tree gum, high pressure homogenization, solubility, water absorption capacity, oil absorption capacity and rheology.

3.1. Introdução

Polissacarídeos são frequentemente modificados com processos químicos, físicos e/ou bioquímicos. A modificação pode ser realizada em etapas, combinando-se processos e, dessa forma, gerar uma diversidade de novos produtos com propriedades diferentes das apresentadas pelo material de origem. Em muitos casos, a modificação pode produzir um efeito muito específico e tornar possível que um determinado polissacarídeo apresente propriedades de outro polissacarídeo, tornando admissível a substituição de uma goma de valor elevado por outra de menor valor com propriedades semelhantes (Towle e Whistler, 1993).

A distribuição de peso molecular dos polissacarídeos é um parâmetro que influencia diretamente nas suas propriedades físico-químicas em solução. Por esta razão muitas tentativas em controlar a uniformidade dessa distribuição vêm sendo encontradas na literatura recente e estão baseadas na redução de peso molecular (degradação) dos polissacarídeos (Villay et al., 2012).

A despolimerização física de polissacarídeos mediante tratamento mecânico, térmico e termomecânico, incluindo extrusão, ultrassonicação, micro-ondas, microfluidização e alta pressão dinâmica (APD) vêm sendo estudadas. As modificações físicas são muitas vezes mais desejáveis que as modificações químicas, pois não utilizam reagentes tóxicos e não geram resíduos, e que as enzimáticas pelo menor custo de processo, embora possam apresentar um custo inicial elevado (equipamentos).

A APD ou homogeneização à alta pressão (HAP), assim como a microfluidização, são sistemas dinâmicos e apresentam praticamente os mesmos efeitos sobre os produtos, entretanto, diferenciam-se no desenho da válvula.

Uma explicação resumida de como a APD ocorre foi abordada por Lanciotti et al. (1996), Stang et al. (2001), Flourey et al. (2002), Campos et al. (2003), Innings e Trägårdh (2007), Pinho et al. (2011) e Villay et al. (2012). Basicamente, o processo consiste em forçar o fluxo de um fluido continuamente através de uma válvula de homogeneização com auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. A uma pressão muito alta o líquido flui com velocidade

bastante elevada (até 200-300 m/s) durante sua passagem pela válvula de homogeneização. Ao passar pelo orifício estreito o líquido sofre aceleração, com consequente queda de pressão repentina, resultando em altas tensões de cisalhamento, levando ao rompimento de partículas e modificações estruturais de moléculas dependendo da pressão aplicada. Cavitação, cisalhamento, turbulência e ondas de choque resultantes quando as bolhas de vapor do produto implodem são os meios encontrados para dissipação da energia armazenada.

Atualmente, a APD tem sido utilizada na inativação de micro-organismos, alterações estruturais e funcionais de proteínas e enzimas, e redução de peso molecular de polissacarídeos. Vários pesquisadores têm estudado a APD na dissociação ou possível degradação de polissacarídeos tais como goma tragacanto (Silvestri e Gabrielson, 1991), xantana (Lagoueyte e Paquin, 1998; Harte e Venegas, 2010; Gulrez et al., 2012), metilcelulose (Floury et al., 2002), quitosana (Kasaai et al., 2003), amido modificado (Modig et al., 2006), goma arábica (Al-Assaf et al., 2009; Villay et al., 2012), β -glucana (Kivela et al., 2010), k-carragena (Harte e Venegas, 2010), alginato (Harte e Venegas, 2010; Villay et al., 2012), galactana sulfatada (Fenoradosoa et al., 2012), goma guar, carboximetilcelulose de sódio e hidroxietilcelulose (Villay et al., 2012).

A goma do cajueiro é um heteropolissacarídeo ácido ramificado de baixa viscosidade aparente (Paula e Rodrigues, 1995) e alto peso molecular (Lima et al., 2002). O processamento da goma do cajueiro a APD ainda não foi investigado até o presente momento, mas apresenta-se como um processo físico potencial para reduzir a distribuição de peso molecular desse composto visto que é obtido de exsudado de planta podendo apresentar uma mistura de polissacarídeos de diversos tamanhos. Além disso, a modificação física da estrutura do polímero pode melhorar propriedades funcionais tecnológicas aumentando as possibilidades de aplicação deste ingrediente.

De acordo com o exposto acima, objetivou-se avaliar o efeito da alta pressão dinâmica, como método de modificação física de polissacarídeos, nas propriedades tecnológicas (solubilidade, capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo e reologia) da goma do cajueiro.

3.2. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de Processos Não Convencionais do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.1. Material

Exsudado bruto do cajueiro foi obtido nos meses de janeiro a março de 2012 do Campo Experimental de Pacajus (CEP) - CE da Embrapa Agroindústria Tropical e purificada conforme processo explicado no Capítulo 2 utilizando 10% (m/v) de concentração inicial.

3.2.2. Intervalo de pressão de homogeneização (APD) e processo de secagem

Resumidamente, o processo consiste em forçar o fluxo de um fluido continuamente através de uma válvula de homogeneização com auxílio de uma bomba de deslocamento positivo. Ao passar pelo orifício estreito o líquido sofre aceleração, com conseqüente queda de pressão repentina, resultando em altas tensões de cisalhamento, levando ao rompimento de partículas e modificações estruturais de moléculas dependendo da pressão aplicada. Cavitação, cisalhamento e turbulência são os meios encontrados para dissipação da energia armazenada.

A escolha do intervalo de pressão e método de secagem a serem utilizados foi realizada através da avaliação da solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA) a 30°C das amostras submetidas às pressões de 0, 50, 100 e 150 MPa, utilizando dois métodos de secagem: estufa com circulação de ar forçado a 50°C (processo padrão) e liofilização.

3.2.2.1. Preparo da solução de goma

Foi preparada uma solução contendo 15% (m/v) de goma do cajueiro em água destilada dissolvida em agitador magnético a 60°C/2 h. Posteriormente, a solução foi deixada em repouso a 6°C/24 h para a completa hidratação e liberação de bolhas de ar incorporadas. O pH natural da goma (4,6) foi mantido em todas as análises realizadas.

3.2.2.2. Aplicação da APD

Antes da aplicação do tratamento de APD, a solução de goma foi aquecida até 25°C e agitada com bastão de vidro. Em seguida, a solução foi processada, em uma única passagem, nas pressões de homogeneização 0, 50, 100 e 150 MPa em equipamento Panda Plus 2000 (GEA Niro Soavi, Itália). Goma purificada sem processamento por APD, mas submetida ao mesmo processo de secagem das amostras processadas foi utilizada como controle.

3.2.2.3. Métodos de secagem

Após processamento por APD, as soluções foram submetidas a dois processos de secagem: 1) Secagem em estufa com circulação de ar forçado a 50°C/24 h (estufa Nova Ética, Brasil) ou 2) Liofilização (liofilizador Super Modulyo, Edwards[®], EUA). Por fim, as amostras foram moídas em moinho (A11 Basic, IKA[®], Alemanha) para obtenção da goma pulverizada e classificada por tamanho em peneiras de 80, 100, 170 e 250 mesh (ABNT).

3.2.3. Efeito da APD nas características tecnológicas da goma do cajueiro

3.2.3.1. Reologia

Suspensões (20 mL, 10% m/v) de goma do cajueiro submetida às diferentes pressões (APD) em água destilada foram preparadas em tubos de ensaio com capacidade para 50 mL. Os tubos foram mantidos em banho-maria a 60°C/4 h, agitados em “vortex” (modelo 771, Fisatom, Brasil) por 1 min e mantidos

a 60°C em banho-maria por mais 2 h para que houvesse a máxima solubilização da goma. As suspensões foram mantidas a 6°C até o dia seguinte para completa hidratação e liberação de bolhas de ar incorporadas. Antes de serem avaliadas, as suspensões foram mantidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C, mesma temperatura de análise) e agitadas em “vortex” (modelo 771, Fisatom, Brasil) por 5 s, bolhas de ar incorporadas à amostra foram cuidadosamente eliminadas após adição da amostra no equipamento.

Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de deformação) foram obtidas utilizando um reômetro com tensão controlada (AR2000ex, TA Instruments, EUA) com objetivo de caracterizar o comportamento reológico das gomas processadas e possibilidade de explicar esse comportamento relacionando com a magnitude da pressão de homogeneização (APD) aplicada.

Para os ensaios foram utilizadas geometria cone-placa com 2º de inclinação e 6 centímetros de diâmetro de base e temperatura de 25°C mantida através de sistema Peltier. Os ensaios de fluxo foram realizados com curvas descendentes escalonadas de 300 a 0,1s⁻¹ a fim de garantir o estado estacionário.

3.2.3.2. Solubilidade e capacidade de absorção de água

Os ensaios de solubilidade e capacidade de absorção de água (CAA) foram realizados de acordo com Betancur-Ancona et al. (2002), com algumas modificações. As amostras de gomas utilizadas foram de granulometria retida em peneira de 100 mesh (ABNT). Suspensões de goma em água destilada (40 mL, 1% m/v) foram agitadas em “vortex” (modelo 711, Fisatom, Brasil) por 1 min e colocadas a 30, 60 ou 90°C em banho-maria ultratermostático por 30 min com agitação manual a cada 5 min. As suspensões foram, então, centrifugadas a 1800 rpm/15 min (561,5 g) (Excelsa II, FANEM®, Brasil) em tubos de centrífuga previamente pesados. Alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram secas em estufa a 120°C/5 h (Nova Ética, Brasil), até massa constante, em placas previamente pesadas. O restante do sobrenadante foi descartado, os tubos de centrífuga com a amostra entumecida foram drenados ao serem colocados

invertidos sobre um papel toalha e pesados (massa intumescida). Medidas de solubilidade e CAA foram obtidas pelas equações 2.2 e 2.3, respectivamente.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{massa inicial}}{\text{massa final}} \times 400 \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\text{CAA} \left(\frac{\text{g água}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{\text{massa intumescida}}{[\text{massa inicial} \times (100 - \% \text{ Solubilidade})]} \times 100 \quad \text{Eq. 2.3}$$

3.2.3.3. Capacidade de absorção de óleo

A capacidade de absorção de óleo (CAO) foi determinada como descrito por Mirhosseini e Amid (2012) com poucas modificações. Amostra de goma (1 g) foi pesada, dispersa em 10 mL de D-limoneno em tubo de centrífuga, agitada em “vortex” por 2 min e centrifugada a 10000 rpm por 30 min (15317 g) a 5°C em centrífuga (Allegra™ 25R, Beckman Coulter™, EUA). O óleo livre foi descartado e a amostra com óleo absorvido (massa intumescida) foi pesada. A CAO foi expressa pela equação 2.4:

$$\text{CAO} \left(\frac{\text{g de óleo}}{\text{g de amostra}} \right) = \frac{\text{massa intumescida} - \text{massa da amostra}}{\text{massa da amostra}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Apesar do D-limoneno não ser um óleo, compreende 96% da composição total do óleo obtido da casca da laranja (Badee et al., 2011) e é utilizado como componente de aroma modelo em emulsões para bebidas por apresentar afinidade por frações hidrofóbicas, compondo a fase óleo de emulsões e por isso foi selecionado no presente estudo.

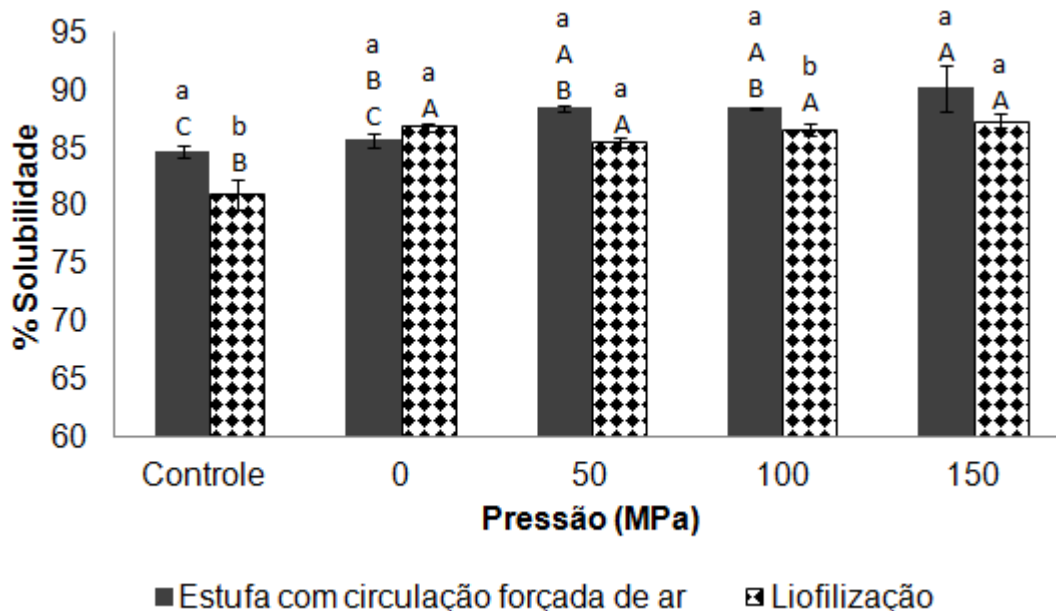
3.2.4. Análises estatísticas

Os processos foram realizados em três repetições e as análises foram realizadas em triplicata. As similaridades e diferenças entre os dados obtidos nas repetições dos processos e dos diferentes tratamentos foram observados por Análise de Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey com o programa Statística® 7 (Statsoft, USA).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Ensaio preliminares para a escolha do intervalo de pressão de homogeneização e processo de secagem

Os resultados de solubilidade da goma seca em estufa e liofilizada estão apresentados na Figura 3.1.



*Letras minúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as solubilidades dos processos de secagem para uma mesma pressão de homogeneização a um nível de 5% de significância. **Letras maiúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as solubilidades de um mesmo processo de secagem entre as diferentes pressões de homogeneização a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 3.1. Solubilidade a 30°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização e métodos de secagem.

A solubilidade da goma seca em estufa aumentou conforme o aumento da pressão do processo de homogeneização (APD), entretanto, para a goma liofilizada, a solubilidade foi maior do que a controle quando processada a 0 MPa e não apresentou variação nos valores de solubilidade independente da pressão utilizada (Figura 3.1). As solubilidades dos diferentes processos de secagem foram semelhantes nas amostras processadas a 0, 50 e 150 MPa e diferentes nas amostras controle e processada a 100 MPa, sendo as amostras secas em estufa

ligeiramente mais solúveis (4 e 3%, respectivamente) nesses dois últimos processos que as liofilizadas (Figura 3.1).

Apesar de não ter sido avaliada a taxa de solubilização das gomas, observou-se que durante a realização do ensaio de solubilidade, as amostras liofilizadas apresentaram maior taxa de solubilização (percepção visual) que as gomas secas em estufa. Além disso, ainda através da percepção visual, observou-se que a solubilização da goma liofilizada foi maior conforme a pressão de processo foi aumentada (Figura 3.2). Porém com o decorrer da análise, os resultados não diferenciaram a solubilidade dos dois tratamentos, com exceção de duas condições, e para as amostras liofilizadas, os resultados apresentados não diferenciaram a solubilidade com a pressão aplicada.

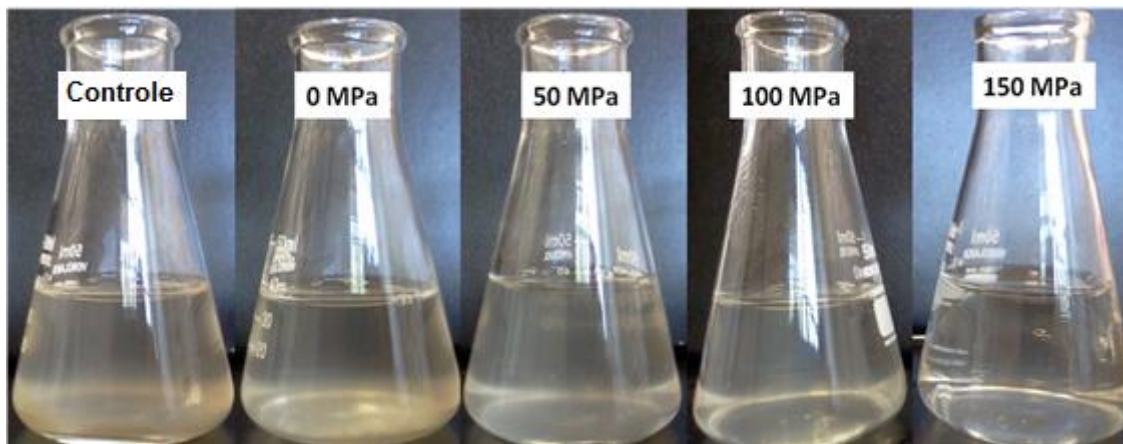
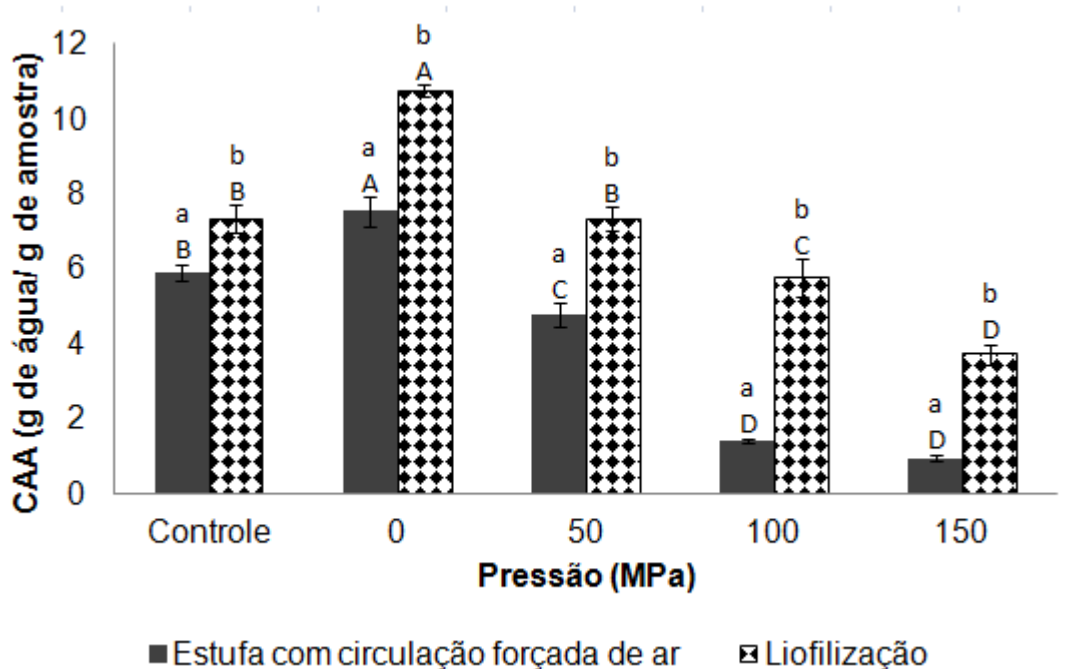


Figura 3.2. Solubilidade a 30°C da goma do cajueiro liofilizada processada a diferentes pressões de homogeneização.

A rápida solubilização da goma liofilizada pode estar relacionada ao maior número de poros inerentes ao processo de liofilização em relação ao processo de secagem em estufa com circulação de ar, conforme mencionado por Kleinebudde (1994) e Bashaiwoldu et al. (2004) em pellets de celulose microcristalina. Entretanto, provavelmente ao final do teste de solubilidade 30°C/30 min, a amostra seca em estufa teve tempo suficiente de assemelhar sua solubilidade com as amostras liofilizadas.

A Figura 3.3 apresenta os resultados de capacidade de absorção de água (CAA) da goma liofilizada e seca em estufa após processamento de 0, 50, 100 e 150 MPa e controle.



*Letras minúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as CAA dos processos de secagem para uma mesma pressão de homogeneização a um nível de 5% de significância. **Letras maiúsculas diferentes indicam que houve diferença significativa entre as CAA de um mesmo processo de secagem entre as diferentes pressões de homogeneização a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 3.3. CAA a 30°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização e métodos de secagem.

Embora o processo de secagem não tenha apresentado notável influência na solubilidade da goma, o mesmo interfere fortemente na CAA da mesma, sendo a liofilização o processo de secagem que proporcionou à goma maior CAA (Figura 3.3).

A CAA para as gomas liofilizada e seca em estufa submetidas ao processo a 0 MPa foi 29% e 22% maior, respectivamente, quando comparadas à amostra controle (Figura 3.3). Entretanto, conforme a pressão de processo foi aumentada, houve redução na CAA das gomas. Uma possível explicação para tal

comportamento está na degradação (redução de peso molecular) de polissacarídeos quando submetidos ao processamento por APD, como será visto na seção 3.3.2.1, o que explica também a maior solubilidade.

Lagoueyte e Paquin (1998) avaliaram o efeito da microfluidização sobre uma solução de 1% (m/m) de goma xantana. Os autores utilizaram uma pressão de 75 MPa, diferentes números de passagens (0, 2, 4, 8, 12, 16 e 20) e avaliaram as características reológicas da dispersão de goma após passagem pelo processo e da dispersão formada após secagem da amostra em atomizador. Diferenças observadas na consistência entre as dispersões de goma xantana processada e seu pó seco em atomizador foram associadas com a reorganização de agregados de xantana durante aquecimento e resfriamento que ocorreu na secagem, mas afirmaram que este fenômeno não altera o efeito da microfluidização sobre o biopolímero. Dessa forma, pode-se sugerir que a liofilização, um processo de secagem menos drástico, possivelmente também não altera o efeito da APD sobre a goma do cajueiro.

A seção 3.3.1 teve como objetivo selecionar o intervalo de processo e o método de secagem que proporcionassem as características mais desejáveis a um hidrocolóide. A propriedade básica das gomas, que está diretamente ligada a sua funcionalidade, é sua capacidade em reter água. Dessa forma, como pode ser observado na Figura 3.3, o intervalo de pressão de homogeneização e método de secagem que proporcionaram maior CAA foram de 0 a 50 MPa e liofilização.

Escolhidas as variáveis de estudo, a seção a seguir avaliou de forma mais minuciosa o efeito da APD nas características funcionais da goma do cajueiro.

3.3.2 Efeito da APD nas características funcionais da goma do cajueiro

A tecnologia de APD tem sido estudada como um processo físico aplicado à modificação de polissacarídeos (mudança de conformação estrutural, redução de peso molecular e uniformidade de distribuição de peso molecular). Contudo não foram encontrados trabalhos que avaliassem o efeito desse processo nas características tecnológicas dos polissacarídeos, tais como solubilidade,

capacidade de absorção de óleo (CAO) e propriedades emulsificantes, em especial na goma do cajueiro.

Como o intervalo de pressão de homogeneização escolhido foi de 0 a 50 MPa. Os demais ensaios apresentarão resultados de sete tratamentos (controle, 0, 10, 20, 30, 40 e 50 MPa). As amostras foram processadas e em seguida liofilizadas. O tratamento controle utilizado foi a goma purificada, solubilizada em água na mesma concentração de processo (15%, m/v) e liofilizada. O tratamento controle se diferencia do tratamento a 0 MPa, já que, neste caso, a solução de goma foi bombeada sem pressurização através do equipamento. Devido a elevada consistência da solução de goma do cajueiro (15%, m/v), o tratamento a 0 MPa variou de 0 a 0,5 MPa.

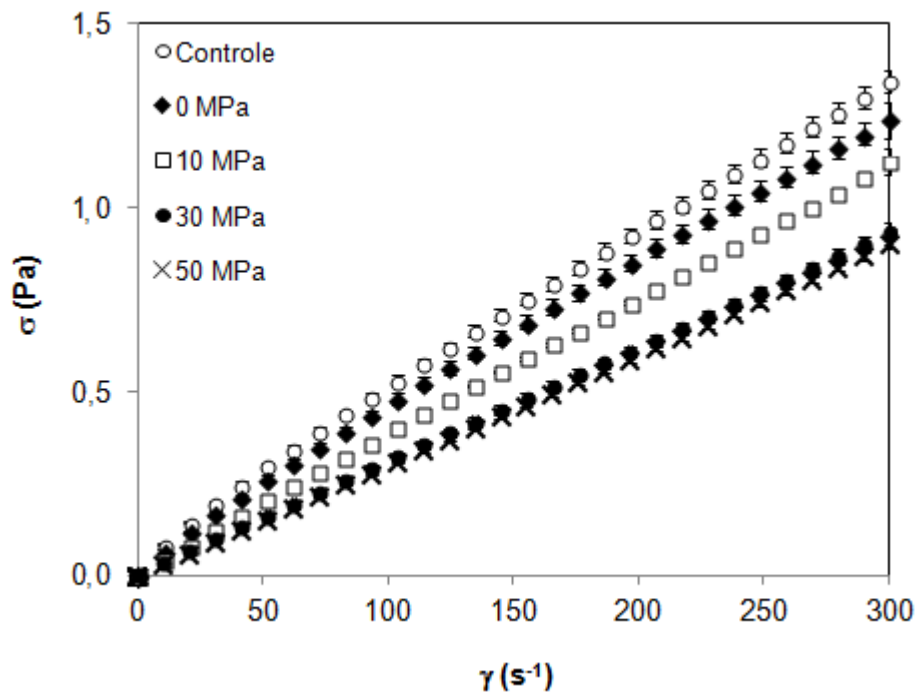
3.3.2.1 Reologia

Resultados de curvas de fluxo das gomas processadas nas pressões de homogeneização 0, 10, 30 e 50 MPa e sem processamento (controle) nas taxas de deformação de 300 a $0,1 \text{ s}^{-1}$ estão apresentados na Figura 3.4.

A partir da Figura 3.4, observou-se um aumento das medidas de tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação para todas as gomas processadas, e esse aumento por não ser linear (constante ao longo da taxa de deformação), descaracterizou o comportamento das gomas como um fluido Newtoniano. Dessa forma, o comportamento ao fluxo das gomas do cajueiro processadas foi característico de comportamento pseudoplástico sem tensão inicial e, com isso, utilizou-se o modelo da Lei da Potência (Ostwald-de-Waele) (Equação 2.5) para explicar tal comportamento.

Ainda analisando a Figura 3.4, observa-se que a goma do cajueiro processada a pressões de homogeneização maiores apresentaram menores tensões de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação, em comparação as amostras processadas a pressões de homogeneização menores e controle, indicando menor consistência, considerando que a viscosidade aparente (η_a) é diretamente proporcional a tensão de cisalhamento, ou seja, quanto maior a

tensão maior a viscosidade aparente (Equação 2.6). Dessa forma, pode-se afirmar que o aumento de pressão de processo reduziu a viscosidade aparente da goma.



*Os pontos representam as médias dos resultados obtidos e as barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

Figura 3.4. Curvas de fluxo (25°C) das gomas processadas por APD. σ e γ são tensão de cisalhamento e taxa de deformação, respectivamente.

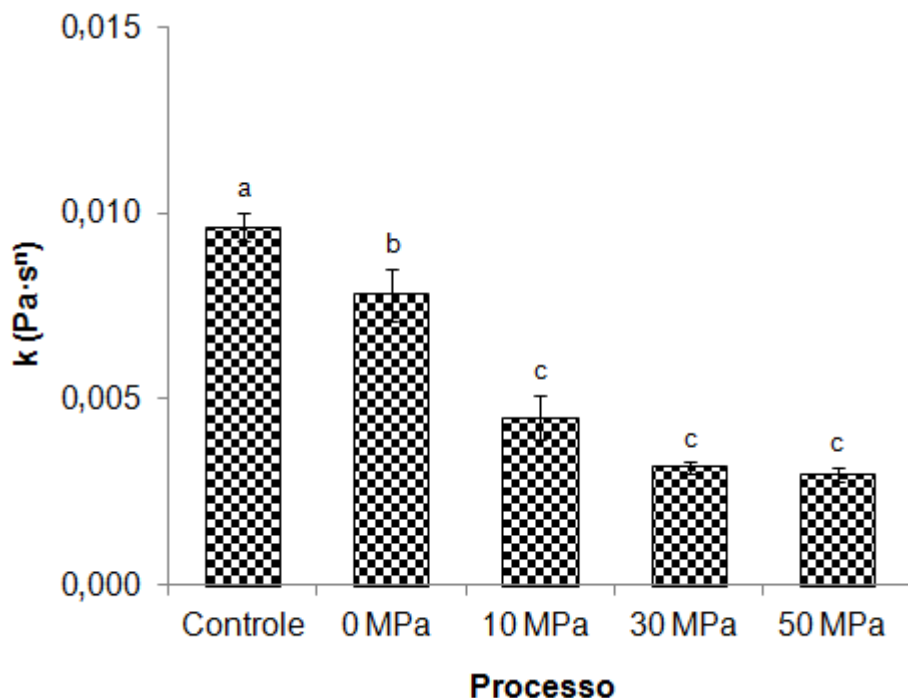
$$\sigma = k\gamma^n \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde, k é o índice de consistência e n índice de comportamento de fluxo.

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{k\gamma^n}{\gamma} = k\gamma^{n-1} \quad \text{Eq. 2.6}$$

A redução da tensão ocorre, provavelmente, ao fato da goma sofrer alteração em sua conformação e/ou redução de seu peso molecular (degradação) com o aumento de pressão de homogeneização. Essa modificação ocorre até o ponto em que não há mais como alterar sua estrutura e seu comportamento de fluxo permanece constante. Este fato foi observado nas pressões de homogeneização 30 e 50 MPa (Figura 3.4).

A Figura 3.5 e 3.6 apresentam, respectivamente, os resultados dos índices de consistência (k) e de comportamento (n) da goma do cajueiro submetida a várias pressões de processo (0, 10, 30 e 50 MPa) e sem processamento (controle).



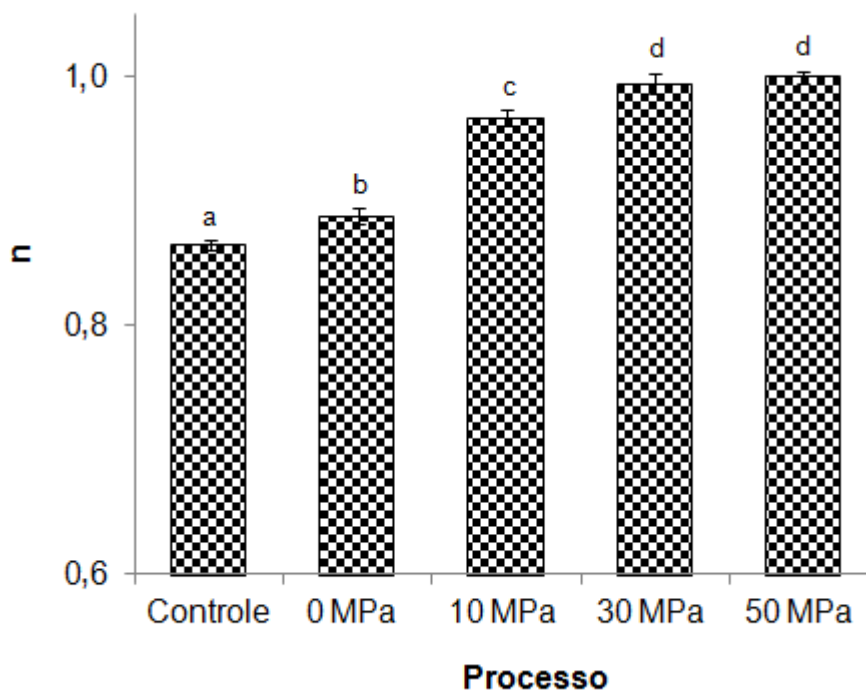
*Letras diferentes indicam que houve diferença entre os resultados obtidos a um nível de significância de 5%. As barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

Figura 3.5. Variação do índice de consistência (k) da goma do cajueiro com o aumento na pressão de processo.

O aumento na pressão de processo proporcionou uma redução no índice de consistência (k) (Figura 3.5). Esse fenômeno pode ser explicado pela possível redução de peso molecular da goma quando submetida ao processamento por APD, já que moléculas de menor tamanho tendem a apresentar menor consistência (Harte e Venegas, 2010; Villay et al., 2012). Outra possibilidade seria uma modificação estrutural do polímero para uma configuração mais linear, sem redução do seu peso molecular (Laneuville et al., 2013).

A partir da Figura 3.6, observa-se que o aumento na pressão de processo aumentou o índice de comportamento (n), aproximando o comportamento de fluxo

da solução de goma do cajueiro ao de um fluido Newtoniano ($n=1$). A possibilidade de estar ocorrendo uma diminuição no peso molecular da goma ou uma modificação estrutural do polímero para uma configuração mais linear sem redução do seu peso molecular também pode ser utilizada para explicar os resultados encontrados para o índice de comportamento (n), já que substâncias de menor tamanho ou lineares são mais facilmente alinhadas ao fluxo que as substâncias maiores e não lineares, apresentando, assim, menor comportamento pseudoplástico.

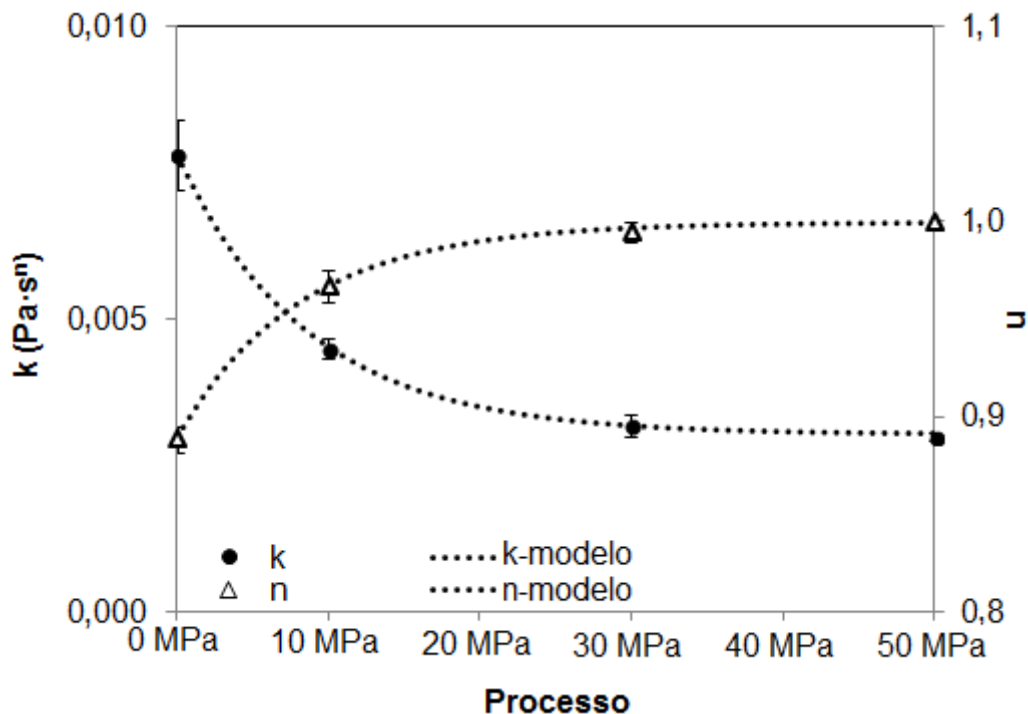


*Letras diferentes indicam que houve diferença entre os resultados obtidos a um nível de significância de 5%. As barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

Figura 3.6. Variação do índice de comportamento (n) da goma do cajueiro com o aumento na pressão de processo.

A Figura 3.7 apresenta os resultados de índice de comportamento (n) e índice de consistência (k) nas pressões de 0 a 50 MPa. Analisando-se a Figura 3.7, observa-se que a pressão utilizada no processo por APD proporciona um aumento exponencial ao índice de fluxo (n) e uma redução exponencial do índice de consistência (k). Isto é, a partir de uma pressão limite (30 MPa) observou-se

que “k” e “n” se mantiveram constantes, pois a energia envolvida nesse processo já foi suficiente para promover as alterações na estrutura da goma. Como os resultados obtidos nas pressões de 0, 10, 30 e 50 MPa foram bem descritos através de uma função exponencial (Figura 3.7), não houve necessidade de avaliar o comportamento de fluxo das gomas processadas a 20 e 40 MPa.



*Os pontos representam as médias dos resultados obtidos e as barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

Figura 3.7. Variação dos índices de comportamento (n) e de consistência (k) da goma do cajueiro com o aumento da pressão de processo.

Sabe-se que a uma temperatura constante, a viscosidade aparente de uma solução aquosa depende principalmente do peso molecular do polímero, da concentração do polímero e da taxa de deformação da medida. Dessa forma, a utilização de uma mesma concentração e taxa de deformação, uma solução apresentará maior consistência quanto maior for o peso molecular. Com isso, considerando a possibilidade que a APD esteja reduzindo o peso molecular da goma, a amostra controle apresentaria maior consistência (Figura 3.5), menor índice de fluxo (Figura 3.6) e maior tensão de resposta (Figura 3.4). Entretanto, a

possibilidade de estar ocorrendo apenas uma modificação conformacional sem redução de peso molecular devido a reduzida pressão de processo empregada (<50 MPa) (Laneuville et al., 2013) não deve ser descartada.

Silvestri e Gabrielson (1991) submeteram uma solução de 0,2% m/v de goma tragacanto ao processo de microfluidização nas pressões de 0,28 a 0,55 MPa (40 a 80 psi) de 0 a 4 passagens e observaram uma diminuição na viscosidade aparente da mesma. Os autores atribuíram esse comportamento a uma possível redução no peso molecular do polissacarídeo. Dessa forma, torna aparente que o processamento da goma do cajueiro a 0 MPa cause alguma modificação estrutural na goma.

Floury et al. (2002) processaram uma solução de 0,75% (m/m) de metilcelulose por APD nas pressões de 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 MPa com passagem única e também observaram uma diminuição na propriedade espessante de metilcelulose e redução da sua viscosidade intrínseca, o que, segundo Mothé e Rao (1999), está diretamente relacionado com seu peso molecular. Os autores também sugeriram que a causa desse comportamento provavelmente estava ligada a diminuição no peso molecular da mesma, ocasionada pelo rompimento de ligações covalentes, reduzindo sua capacidade espessante. De fato, a solução processada a 50 MPa apresentou peso molecular 23% menor que a solução não processada (controle), entretanto, reduções maiores ocorreram entre 50 e 200 MPa.

Villay et al. (2012) avaliaram o efeito da APD em solução (0,1 mol/L) de cinco polissacarídeos com diferentes estruturas, composições, pesos moleculares e características físico-químicas em solução (goma arábica, alginato de sódio, carboximetilcelulose de sódio, goma guar e hidroxietilcelulose). Os autores utilizaram pressões de homogeneização de 0, 50, 100, 150 e 200 MPa em passagem única e perceberam que a sensibilidade dos polissacarídeos ao processamento relaciona-se fortemente com sua estrutura. Estruturas globulares ramificadas, como a goma arábica, são pouco afetadas pelo processo, enquanto que estruturas poliméricas lineares rígidas, como o alginato, poderão sofrer despolimerização. Para os autores o rompimento das ligações covalentes também

depende do peso molecular do polissacarídeo. Além disso, observaram diminuição da consistência dos cinco polissacarídeos estudados (goma arábica, alginato de sódio, carboximetilcelulose de sódio, goma guar e hidroxietilcelulose) conforme houve o aumento da pressão de processo. Observaram, também, que ao submeterem as soluções a pressão de 50 MPa, houve redução no peso molecular em 13% para alginato, 56% para goma guar, 17% para hidroxietilcelulose e 12% para carboxietilcelulose, quando comparadas as soluções processadas a 0 MPa. A goma arábica foi pouco afetada pelo processo, tendo seu peso molecular reduzido em 14% quando processada a 200 MPa (passagem única). A resistência da goma arábica a uma maior redução de peso molecular foi atribuída a presença da fração proteína arabinogalactana (Villay et al., 2012) que também está presente na goma do cajueiro em menor concentração, como já mencionado nos Capítulos 1 e 2.

Goma xantana (Lagoueyte e Paquin, 1998; Gulrez et al., 2012; Laneuville et al., 2013), quitosana (Kasaai et al. 2003), β -glucana (Kivela et al., 2010), amido modificado (Modig et al., 2006), pectina (Chen et al., 2012; Augusto et al, 2012), goma arábica e goma arábica modificada quanto a sua concentração de arabinogalactana (Al-Assaf et al., 2009) também foram processadas por APD e apresentaram comportamento semelhante (redução de viscosidade aparente com o aumento da pressão de homogeneização).

Por enquanto, inulina foi o único polissacarídeo que apresentou comportamento diferente dos citados anteriormente quando submetida ao processo de APD ou microfluidização. Ronkart et al. (2010) submeteram soluções de inulina ao processo de microfluidização a 30 MPa (1, 2 e 5 passagens) e observaram aumento na sua propriedade gelificante e de viscosidade aparente das dispersões transformando um aspecto visual de um produto similar ao leite, ao de um iogurte ou margarina dependendo da concentração e números de passagens aplicados. Análise granulométrica e imagens de microscopia óptica e eletrônica permitiram visualizar redução no tamanho das partículas e formação de uma rede composta de aglomerados que interagiram em solução e deram origem a alterações texturais. Ou seja, embora tenha ocorrido um aumento na

viscosidade aparente da goma, os autores afirmaram que houve redução de seu peso molecular.

Dessa forma, parece estar claro que a APD causa redução no peso molecular dos polissacarídeos e este rompimento vai depender da pressão de processo aplicada, número de passagens, e composição, conformação e tamanho do polissacarídeo.

A Tabela 3.1 apresenta a concordância dos dados obtidos no presente estudo com o modelo gerado por Harte e Venegas (2010), que interpreta a redução na viscosidade aparente de polissacarídeos com o aumento de pressão utilizada no processamento por APD. Os modelos, de índice de consistência (k) e índice de comportamento (n), obtidos pelos autores estão apresentados nas Equações 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1. Parâmetros do modelo das soluções de goma do cajueiro submetidas ao processamento por APD.

Pressão de processo (MPa)	k (Pa.s ⁿ)	n (adimensional)	R ²
0	0,0078	0,889	0,999
10	0,0045	0,967	0,999
30	0,0032	0,996	0,999
50	0,0030	0,999	0,999

$$k(Pa.s^n) = 0,0078 \cdot \left[\frac{0,6308 + \exp(-0,0116.P_H)}{0,6308 + 1} \right] \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$n = 0,8891 \cdot \left[\frac{-9,075 + \exp(-0,0122.P_H)}{-9,075 + 1} \right] \quad \text{Eq. 3.2}$$

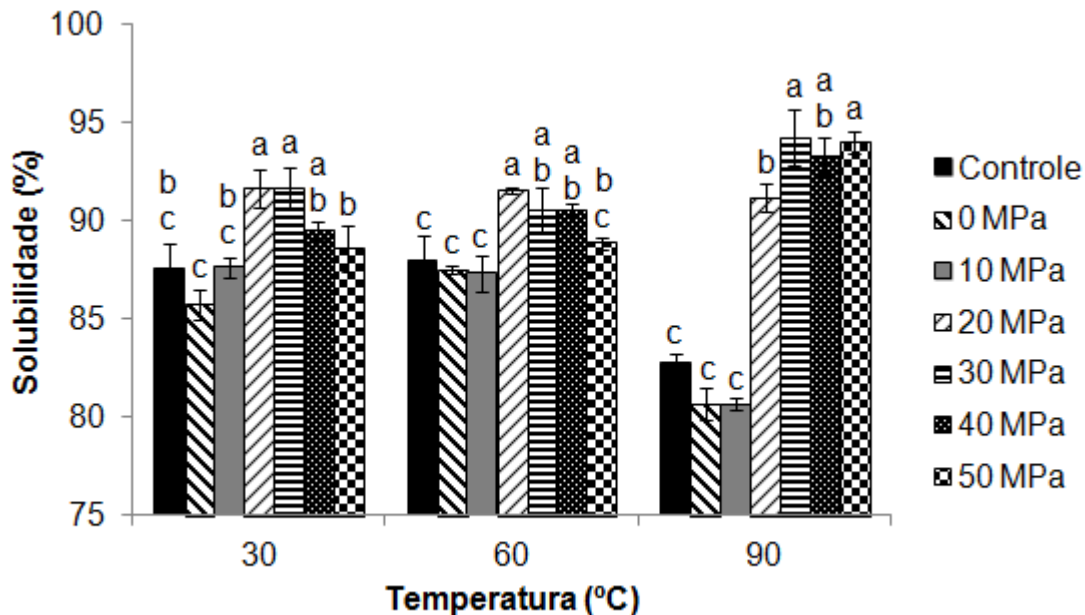
Harte e Venegas (2010) estudaram o efeito da APD na redução de viscosidade aparente dos polissacarídeos alginato, goma xantana e carragena. Soluções entre 0,2 e 0,5% m/v de polissacarídeo foram submetidas às pressões de homogeneização de 0 a 300 MPa (1 a 5 passagens). Os autores observaram um comportamento semelhante entre os polissacarídeos estudados e propuseram um modelo matemático para explicar esse comportamento, utilizando uma função exponencial. O modelo foi utilizado para verificar o comportamento da goma do cajueiro submetida ao mesmo processo e observou-se que o comportamento obtido obedece a equação matemática de redução de viscosidade aparente com o aumento da pressão de processo com um R² de 0,999 (Tabela 3.1).

Polissacarídeos com pesos moleculares diferentes apresentam propriedades físico-químicas diferentes em solução (Villay et al., 2012). Dessa forma, como todas as análises realizadas com a goma do cajueiro sem processamento e processada apresentaram resultados diferentes, como veremos também nas seções 3.3.2.2, 3.3.2.3 e 3.3.2.4, pode-se sugerir, como foi observado por diversos autores, que a goma do cajueiro esteja possivelmente sofrendo alteração conformacional e/ou redução do seu peso molecular (degradação), como é justificado pelo aumento no índice de comportamento (n).

Além disso, um fator bastante observado nos polissacarídeos naturais é sua larga distribuição de tamanho (peso molecular), a exemplos das gomas obtidas de exsudados de plantas, material bastante heterogêneo. Através da redução de peso molecular de polissacarídeos ou diminuição na distribuição de seus tamanhos, pode-se obter um maior controle na utilização das propriedades funcionais desses compostos tais como consistência, solubilidade e atividade biológica (Soldi, 2005). Sendo assim, a tecnologia de APD apresenta-se como uma alternativa importante no controle de tamanho de polissacarídeos.

3.3.2.2 Solubilidade

A Figura 3.8 apresenta os resultados de solubilidade a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro controle e processada nas pressões de homogeneização 0 a 50 MPa.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre as solubilidades dos diferentes tratamentos para uma mesma temperatura a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 3.8. Solubilidade a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de processo.

A máxima solubilidade das gomas em água é uma característica desejável, já que a função dessas substâncias está exatamente na sua capacidade de interagirem com a água.

A APD foi capaz de aumentar em 5% a solubilidade da goma do cajueiro a 30°C nas pressões de 20 e 30 MPa, 3% a 60°C nas pressões de 20 a 40 MPa e acima de 9% a 90°C nas pressões de 30 a 50 MPa (Figura 3.8).

Um comportamento interessante ocorreu na solubilidade das gomas a 90°C (Figura 3.8). As gomas controle e processadas a 0 e 10 MPa apresentaram menor solubilidade a 90°C. Conforme descrito anteriormente, um processo de gelificação da goma pode estar ocorrendo nesta temperatura e que quando submetido a pressões mais elevadas pode ter ocorrido a quebra da mesma com conseqüente perda de capacidade gelificante.

Sabe-se que os efeitos do processamento por APD sobre os polissacarídeos e proteínas são bastante diferentes. Enquanto que para os polissacarídeos acredita-se que possa haver uma redução no seu peso molecular, como foi observado por diversos autores e apresentados na seção 3.3.2.1, para as proteínas acredita-se que a APD seja capaz de agir sobre suas estruturas quarternárias, terciárias e secundárias, e não tenha efeito sobre sua estrutura primária. Embora existam alguns trabalhos que avaliaram a alteração na solubilidade de proteínas submetidas ao processo de APD (Luo et al., 2010 e Dong et al. 2011), até o momento não foram encontrados trabalhos que relacionassem o efeito do processo APD sobre a solubilidade de polissacarídeos.

Luo et al. (2010) estudaram o efeito da proteólise limitada e APD na solubilidade da proteína de soja glicinina e observaram que quando a solubilidade foi avaliada no ponto isoelétrico da proteína (pH 4-6), a mesma sem processamento e processada a 25 MPa apresentaram comportamentos similares com diferença na porcentagem de solubilidade de proteína menor do que 4%, sugerindo pouco efeito da APD. No entanto, quando a solubilidade da proteína foi avaliada no pH 3 e maior que 8 (pH ótimo de funcionalidade é menor que 3 ou maior que 7) a APD provocou um ligeiro aumento na solubilidade da proteína. Entretanto, em pH igual a 7 este aumento foi bastante acentuado (33%).

Dong et al. (2011) estudaram o efeito da APD na solubilidade de proteína de amendoim desnaturada. As pressões de processo utilizadas foram 0,1, 40 e 80 MPa. O efeito da APD nesse caso também foi dependente do pH avaliado. No intervalo de pH de 4 a 7, a proteína processada por APD exibiu maior solubilidade do que a não processada, entretanto, em pH de 8 a 10 não houve alteração na proteína processada e não processada.

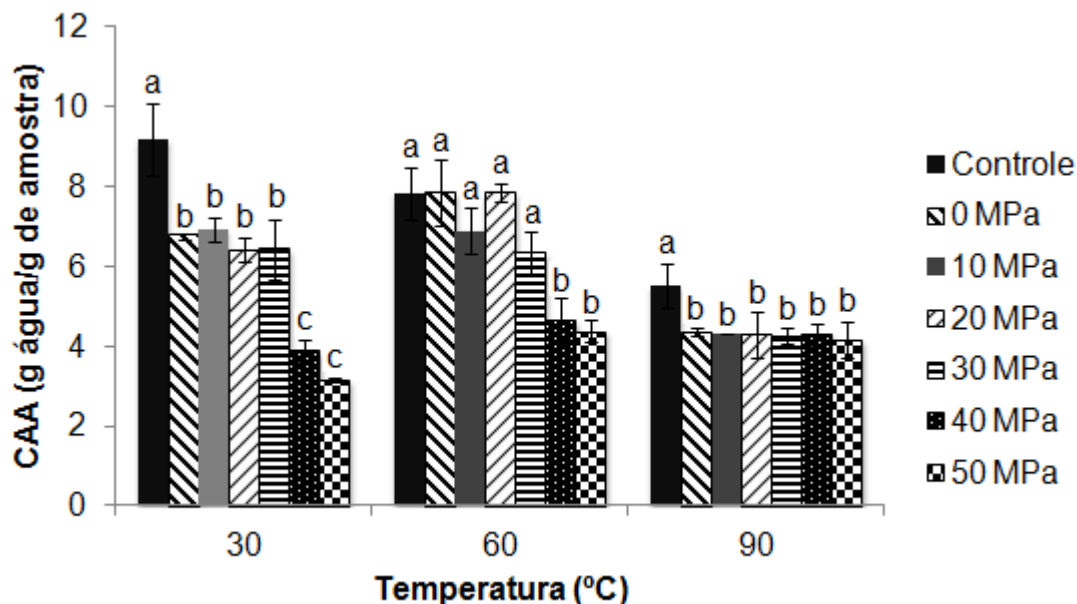
A solubilidade aprimorada das proteínas modificadas seja por processos físicos, químicos ou enzimáticos pode ser atribuída à desintegração de sua estrutura espacial e de agregados insolúveis, da exposição de grupos mais carregados para serem circundados por água e formar agregados solúveis (Panyam e Kilara, 1996). Já para os polissacarídeos, como há a possibilidade de

estar ocorrendo uma redução de seu peso molecular, substâncias de tamanhos menores tendem a ser mais solúveis que os polímeros intactos.

3.3.2.3 Capacidade de absorção de água (CAA)

A diversidade de aplicações das gomas está na habilidade de absorverem água para formar géis ou soluções altamente consistentes (Simas-Tosin et al., 2010).

A Figura 3.9 apresenta os resultados de capacidade de absorção de água (CAA) a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro processada nas pressões de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 MPa e sem processamento (controle).



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre as CAA dos diferentes tratamentos para uma mesma temperatura a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 3.9. CAA a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de homogeneização.

A alta pressão dinâmica (APD) reduziu a CAA da goma do cajueiro conforme houve um aumento na pressão de processo (Figura 3.9). Este comportamento foi observado quando a goma foi processada acima de 30 MPa na

temperaturas de 60°C, bem como naquela que apenas foi processada a 0 MPa a 30 e 90°C.

A goma do cajueiro sem processamento (controle) apresentou a máxima CAA em todas as temperaturas avaliadas, porém, na temperatura de 60°C essa CAA foi semelhante às gomas processadas de 0 a 30 MPa.

A APD reduziu em 30% a CAA a 30°C da goma do cajueiro processada nas pressões de 0 a 30 MPa e em 66% quando processada a 40 e 50 MPa. Quando as CAA a 60°C foram avaliadas, a redução de 40% só foi observada para as amostras processadas a 40 e 50 MPa. Já para a CAA a 90°C a redução de 21% foi observada para as amostras processadas a partir de 0 MPa (Figura 3.8).

Floury et al. (2002) processaram uma solução de 0,75% (m/m) de metilcelulose por APD nas pressões de 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 MPa com passagem única e também observaram uma diminuição na propriedade espessante de metilcelulose e redução da sua viscosidade intrínseca, e sugeriram diminuição no peso molecular da mesma, ocasionada pelo rompimento de ligações covalentes, o que ocasionou a redução de sua capacidade espessante.

Lagoueyte e Paquin (1998) avaliaram o efeito da microfluidização sobre uma solução de 1% (m/m) de goma xantana. Os autores utilizaram pressão de 75 MPa, diferentes números de passagens (0, 2, 4, 8, 12, 16 e 20) e mencionaram que o efeito da pressão e do número de passagens produziram uma diminuição nas propriedades espessante e estabilizante da goma. Eles atribuíram esse resultado aos efeitos gerados pelo alto cisalhamento, forças de turbulência e cavitação durante o processo de microfluidização (os mesmos efeitos encontrados no processamento por APD) e que, com isso, produziram uma transição de conformação ordenada-desordenada (pela abertura da molécula) e degradação (redução de peso molecular) do polímero que acreditaram serem os responsáveis por essas alterações. Para os autores, primeiro ocorreu a abertura da molécula e, em seguida, a redução de peso molecular ocasionada pelo estresse mecânico.

Dessa forma, como foi mencionado anteriormente para xantana e metilcelulose, acredita-se que o mesmo comportamento de redução na CAA da

goma do cajueiro com o aumento da pressão possa estar relacionado com uma mudança de conformação ou redução de peso molecular.

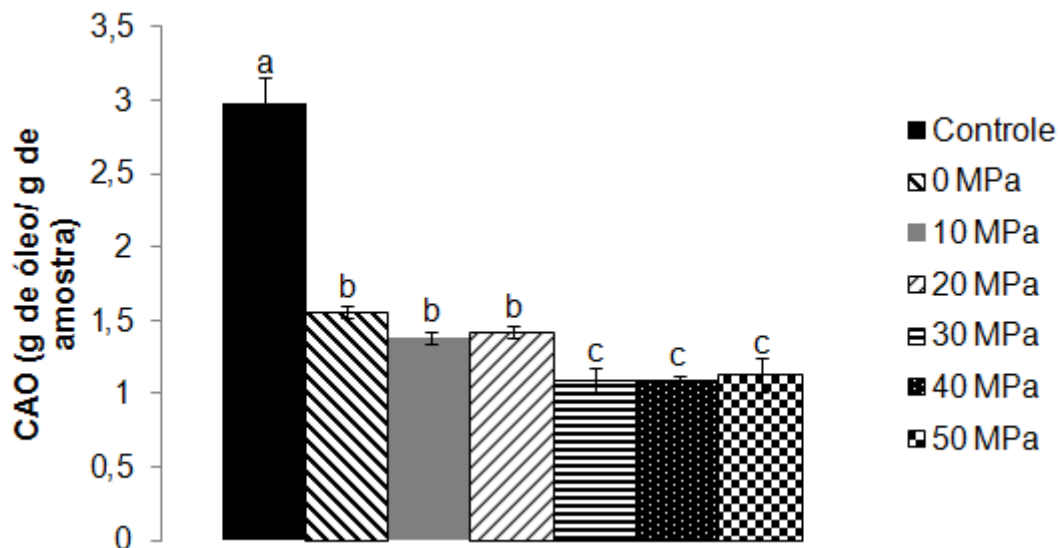
Quando uma partícula de hidrocolóide entra em contato com a água, rapidamente absorve a água que o rodeia, inchando seu tamanho original. Quando ela atinge um tamanho limite, as moléculas da superfície estão completamente hidratadas e começam a desprender-se e flutuar para a solução. Neste ponto, a partícula de goma intumescida começa a se tornar menor de fora para dentro, como acontece com uma partícula de açúcar, e se dissolve (Hoefler, 2004). Assim sendo, hidrocolóides de tamanhos menores apresentarão menor capacidade de “inchamento” e, conseqüentemente, menor capacidade de retenção de água.

3.3.2.4 Capacidade de absorção de óleo (CAO)

Substâncias que possuem como propriedade a capacidade emulsificante devem ser capazes de interagir tanto com a fase aquosa quanto com a fase oleosa. Para emulsificantes de emulsões óleo em água sua interação será maior com a fase aquosa, já para emulsões água em óleo essa interação será maior com a fase oleosa. No caso dos polissacarídeos, substâncias bastante solúveis em água, sua interação será maior com a água, mas o comportamento dessa substância com a fase óleo não deve ser descartado.

A Figura 3.10 apresenta os resultados de capacidade de absorção de óleo (CAO) da goma do cajueiro processada por APD nas pressões de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 MPa e sem tratamento (controle).

A goma controle apresentou maior CAO que as gomas processadas (Figura 3.10) e foi observada uma diminuição da CAO com o aumento da pressão de homogeneização APD. O processo por APD a 0 MPa reduziu em 48% a CAO da goma e manteve-se constante até a pressão de 20 MPa. Na pressão de 30 MPa houve uma maior redução (63% em relação ao controle) e manteve-se constante nas pressão de 40 e 50 MPa.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre as CAO dos resultados apresentados a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 3.10. CAO a 30, 60 e 90°C da goma do cajueiro submetida a diferentes pressões de processo.

Não foram encontrados artigos que abordassem o efeito da APD sobre a CAO dos biopolímeros até o momento. Mas sabe-se que a fração hidrofóbica das gomas está não apenas relacionada ao seu pequeno conteúdo proteico, mas também nas suas ramificações e quantidades residuais de lipídios. Dessa forma, considerando o que foi mencionado sobre o efeito da APD na redução de peso molecular de polissacarídeos, pode-se sugerir que tenha ocorrido uma redução da exposição de grupos hidrofóbicos da goma, ocasionada pela quebra de ramificações (ligações mais fracas que as ligações presentes na cadeia principal), já que a fração proteica, proteína arabinogalactana, que também é uma fração lipofílica, parece ser pouco afetada pela APD como foi discutido por Villay et al. (2012). Além disso, a redução no peso molecular da goma em si já seria causa suficiente da diminuição da CAO da mesma, uma vez que moléculas de tamanhos menores tendem a apresentar menor CAO, comportamento semelhante ao da CAA.

3.4. Conclusões

O intervalo de pressão e processo de secagem responsáveis por promover resultados favoráveis a capacidade de absorção de água da goma foram de 0 a 50 MPa (em comparação às pressões de homogeneização mais altas, 100 e 150 MPa) e liofilização (em comparação a secagem padrão em estufa a 50°C com circulação de ar).

O processo de alta pressão dinâmica (APD) reduz a viscosidade aparente, capacidade de absorção de água e capacidade de absorção de óleo da goma do cajueiro e essas reduções podem ser mais pronunciadas conforme o aumento da pressão de processo. A solubilidade da goma do cajueiro foi ligeiramente aumentada através do processo de APD e foi dependente da pressão e temperaturas utilizadas. A APD aproxima mais a solução de goma do cajueiro ao comportamento de um fluido Newtoniano e reduz seu índice de consistência, indicando possível mudança conformacional e/ou redução de peso molecular.

A sugestão de que a APD esteja alterando a conformação ou reduzindo o peso molecular da goma é reforçada pelo aumento na solubilidade e redução da capacidade de absorção de óleo e água.

A redução de peso molecular da goma do cajueiro pode promover uma funcionalidade importante a este hidrocolóide como emulsificante de emulsões para bebidas e encapsulante, já que este poderá apresentar maior velocidade de adsorção na interface óleo-água e redução na viscosidade aparente da emulsão.

3.5. Referências

AL-ASSAF, S.; SAKATA, M.; McKENNA, C.; AOKI, H.; PHILLIPS, G. O. Molecular associations in acacia gums. **Structural Chemistry**, v. 20, p. 325-336, 2009.

AUGUSTO, P. E. D.; IBARZ, A.; CRISTIANINI, M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of a fruit juice serum model. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 474-477, 2012.

BADDE, A. Z. M.; HELMY, S. A.; MORSY, N. F. S. Utilisation of orange peel in the production of α -terpineol by *Penicillium digitatum* (NRRL 1202). **Food Chemistry**, v. 126, p. 849-854, 2011.

BASHAIWOLDU, A. B.; PODCZECK, F.; NEWTON, J. M. A study on the effect of drying techniques on the mechanical properties of pellets and compacted pellets. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 21, p. 119-129, 2004.

BETANCUR-ANCONA, D.; LÓPEZ-LUNA, J.; CHEL-GUERRERO, L. Comparison of the chemical composition and functional properties of *Phaseolus lunatus* prime and tailing starches. **Food Chemistry**, v. 82, n. 2, p. 217-225, 2002.

CAMPOS, F. P.; DOSUALDO, G. L.; CRISTIANINI, M. Utilização da tecnologia de alta pressão no processamento de alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, p. 351-357, 2003.

CHEN, J.; LIANG, R. H.; LIU, W.; LIU, C. M.; LI, T.; TU, Z. K.; WAN, J. Degradation of high-methoxyl pectin by dynamic high pressure microfluidization and its mechanism. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 121-129, 2012.

DONG, X.; ZHAO, M.; YANG, B.; YANG, X.; SHI, J.; JIANG, Y. Effect of high-pressure homogenization on the functional property of peanut protein. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 2191-2204, 2011.

FENORADOSOA, T. A.; LAROCHE, C.; DELATTRE, C.; DULONG, V.; LE CERF, D.; PICTON, L.; MICHAUD, P. Rheological behavior and non-enzymatic degradation of a sulfated galactan from *Halymenia durvillei* (halymeniales, rhodophyta). **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, p. 1303-1313, 2012.

FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M. A. V.; LEGRAND, J. Degradation of methylcellulose during ultra-high pressure homogenisation. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 47-53, 2002.

GULREZ, S. K. H.; SAPHWAN, A. A.; FANG, Y.; PHILLIPS, G. O.; GUNNING, A. P. Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1235-1243, 2012.

HARTE, F.; VENEGAS, R. A model for viscosity reduction in polysaccharides subjected to high-pressure homogenization. **Journal of Texture Studies**, v. 41, p. 49-61, 2010.

HOEFLER, A. C. **Hydrocolloids**. St. Paul: Eagan, 111 p., 2004.

INNINGS, F.; TRÄGÅRDH, C. Analysis of the flow field in a high-pressure homogenizer. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 32, p. 345-354, 2007.

KASAAI, M. R.; CHARLET, G.; PAQUIN, P.; ARUL, J. Fragmentation of chitosan by microfluidization process. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 403-413, 2003.

KIVELÄ, R.; PITKÄNEN, L.; LAINE, P.; ASEYEV, V.; SONTAG-STROHM, T. Influence of homogenization on the solution properties of oat β -glucan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 611-618, 2010.

KLEINEBUDDE, P. Shrinking and swelling properties of pellets containing microcrystalline cellulose and low substituted hydroxypropylcellulose: I. Shrinking properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 109, p. 209-219, 1994.

LAGOUEYTE, N.; PAQUIN, P. Effects of microfluidization on the functional properties of xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 365-371, 1998.

LANCIOTTI, R.; GARDINI, B.; SINIGAGLIA, M.; GUERZONI, M. E. Effects of growth conditions on the resistance of some pathogenic and spoilage species to high pressure homogenization. **Letters in Applied Microbiology**, v. 22, p. 165-168, 1996.

LANEUVILLE, S. I.; TURGEON, S. L.; PAQUIN, P. Changes in the physical properties of xanthan gum induced by a dynamic high-pressure treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 2327-2336, 2013.

LIMA, R. S. N.; LIMA, J. R.; SALIS, C. R.; MOREIRA, R. A. Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 35, p. 45-53, 2002.

LUO, D.; ZHAO, Q.; ZHAO, M.; YANG, B.; LONG, X.; REN, J.; ZHAO, H. Effects of limited proteolysis and high-pressure homogenisation on structural and functional characteristics of glycinin. **Food Chemistry**, v. 122, p. 25-30, 2010.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. Influence of chemical extraction conditions on the physicochemical and functional properties of polysaccharide gum from durian (*Durio zibethinus*) seed. **Molecules**, v. 17, p. 6465-6480, 2012.

MODIG, G.; NILSSON, L.; BERGENSTAHL, B.; WAHLUND, K. G. Homogenization-induced degradation of hydrophobically modified starch determined by asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1087-1095, 2006.

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

PANYAM, D.; KILARA, A. Enhancing the functionality of food proteins by enzymatic modification. **Trends in Food Science Technology**, v. 7, p. 120-125, 1996.

PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p.177–181, 1995.

PINHO, C. R. G.; FRANCHI, M. A.; AUGUSTO, P. E. D.; CRISTIANINI, M. Avaliação do escoamento de leite desnatado durante homogeneização a alta pressão (HAP) por meio de fluidodinâmica computacional (CFD). **Brazilian Journal of Food Technology** (Online), v. 14, p. 232-240, 2011.

RONKART, S. N.; PAQUOT, M.; DEROANNE, C.; FOUGNIES, C.; BESBES, S.; BLECKER, C. S. Development of gelling properties of inulin by microfluidization. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 318-324, 2010.

SILVESTRI, S.; GABRIELSON, G. Degradation of tragacanth by high shear and turbulent forces during microfluidization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 73, p. 163-169, 1991.

SIMAS-TOSIN, F. F.; BARRAZA, R. R.; PETKOWIICZ, C. L. O.; SILVEIRA, J. L. M.; SASSAKI, G. L.; SANTOS, E. M. R.; GORIN, P. A. J.; IACOMINI, M. Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudates. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 486–493, 2010.

SOLDI, V. Stability and degradation of polysaccharides. In: DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**, Marcel Dekker: New York, 2nd ed., 2005.

STANG, M.; SCHUCHMANN, H.; SCHUBERT, H. Emulsification in high-pressure homogenizers. **Engineering in Life Sciences**, v. 1, p. 151-157, 2001.

TOWLE, G. A.; WHISTLER, R. L. Chemical modification of gums. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**, Academic Press Inc., 3rd ed., 1993.

VILLAY, A.; DE FILIPPIS, F. L.; PICTON, L.; CERF, D. L.; VIAL, C.; MICHAUD, P. Comparison of polysaccharide degradations by dynamic high-pressure homogenization. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 278-286, 2012.

CAPÍTULO 4. Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro

Efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro

Resumo

A goma do cajueiro tem sido mencionada como uma importante alternativa para goma arábica em suas aplicações, tendo o Brasil um grande potencial de produção. Vários estudos têm sido conduzidos a fim de avaliar o efeito da alta pressão dinâmica (APD) em polissacarídeos. Sabe-se que esta tecnologia causa redução de peso molecular com consequente redução de viscosidade aparente. Entretanto, pouco se tem conhecimento sobre o efeito da APD nas propriedades emulsificantes de polissacarídeos. O objetivo do estudo foi avaliar o efeito da APD nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro. Goma do cajueiro nativa purificada (controle) e processada por ADP a 20 e 40 MPa foram comparadas com goma arábica. Emulsões óleo em água foram preparadas contendo 12% de fase óleo (6% de D-limoneno e 6% de agente de peso-isobutirato acetato de sacarose), 12% de goma, 0,1% de benzoato de sódio, 0,3% de ácido cítrico e 75,6% de água destilada. As emulsões foram avaliadas quanto ao tamanho médio de gotículas, distribuição de tamanho de partículas (DTP), potencial zeta, condutividade elétrica, turbidez, microscopia óptica, cremação e propriedades reológicas. As emulsões produzidas com goma do cajueiro processada a 20 MPa apresentaram diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$) 14% inferior e diâmetro médio de área superficial ($D_{3,2}$) 17% inferior aos da goma do cajueiro controle, porém com valores 36% e 27% maiores, respectivamente, que os obtidos para goma arábica. Não houve diferença significativa ($p > 0.05$) entre as medidas de potencial zeta obtidas para a goma do cajueiro processada a 20 MPa e controle. Ambas apresentaram resultados de potencial zeta inferiores ao da emulsão com goma arábica, porém maiores do que para as emulsões formadas com goma do cajueiro processada a 40 MPa. O índice de cremação foi crescente para as diferentes gomas: goma arábica < goma do cajueiro processada a 20 MPa < goma do cajueiro controle < goma do cajueiro processada a 40 MPa. As gomas processadas (20 e 40 MPa)

apresentaram turbidez 25% maior do que a goma sem tratamento, porém, ambos os resultados foram menores que o obtido para goma arábica. O processo de APD na goma do cajueiro proveu emulsões levemente menos consistentes do que as emulsões com goma do cajueiro controle e largamente inferiores ao da goma arábica, o que pode ser interessante do ponto de vista industrial por apresentar menor gasto energético durante o bombeamento e maior facilidade de atomização. Em conclusão, a APD promoveu propriedades emulsificantes superiores à goma do cajueiro controle.

Palavras-chave: goma do cajueiro, goma arábica e homogeneização à alta pressão.

Effect of dynamic high pressure (DHP) on emulsifying properties of cashew tree gum

Abstract

Cashew tree gum has been mentioned as an important alternative to replace the arabic gum in some applications, having Brazil a large production potential. The principal application of arabic gum in foods is as an emulsifier in food emulsions. Several studies have been conducted to evaluate the effect of dynamic high pressure (DHP) on polysaccharides. This process is able to cause degradation of polysaccharides, such as, molecular weight reduction and consequent apparent viscosity reduction. However, little is known about the effect of DHP on emulsifying properties of polysaccharides. The aim of this study was evaluate the effect of DHP on emulsifying properties of cashew tree gum. Native purified cashew tree gum (control) and processed by DHP at 20 and 40 MPa were compared with arabic gum. Oil-in-water emulsions were prepared containing 12% of oil phase 6% of D-limonene and 6% of weighting agent (Sucrose Acetate Isobutirate), 12% of gum, 0,1% of sodium benzoate, 0,3% of citric acid and 75,6% of distilled water. The emulsions were evaluated regarding particle size distribution (PSD), zeta potential, cloudiness, optical microscopy, creaming and rheology. The emulsions produced with processed cashew tree gum (20 MPa) presented volume mean diameter ($D_{4,3}$) 15% lower and the mean droplet diameter ($D_{3,2}$) 17% lower than native cashew tree gum (control) , however with values 36% and 27%, respectively, higher than the values obtained for arabic gum. No significant difference ($p>0.05$) between zeta potential measurements obtained for cashew tree gum processed at 20 MPa and control cashew tree gum; both were lower than arabic gum emulsions, but larger than emulsions with cashew tree gum processed at 40 MPa. The creaming index showed the following results: arabic gum < cashew tree gum homogenized at 20 MPa < native cashew tree gum < cashew tree gum homogenized at 40 MPa. Optical microscopy analysis showed oil droplets dispersed in the aqueous phase. Gum homogenized (20 and 40 MPa) presented

cloudiness 25% larger than gum control, but either results were lesser than the results obtained for arabic gum. The DHP process on gum provided emulsions with slightly lower viscosity than emulsion with native cashew tree gum and lower than formed with arabic gum, this can be interesting from the industrial viewpoint, it takes less energy and makes the atomization process easier. In conclusion, the DHP improved the emulsifying properties of cashew tree gum.

Keywords: cashew tree gum, arabic gum and high pressure homogenization.

4.1. Introdução

A goma arábica é um biopolímero anfifílico, cuja função principal na indústria de alimentos é atuar como agente emulsificante ou encapsulante de aromas. De acordo com sua composição química, a goma arábica é dividida em três grandes frações: proteína arabinogalactana (10%), arabinogalactana (88%) e glicoproteína (1,24%) (Al-Assaf et al., 2009). Arabinogalactana consiste de um dissacarídeo formado pelos dois monossacarídeos arabinose e galactose. A principal fração responsável pela capacidade emulsificante da goma arábica é a proteína arabinogalactana (PAG) que é capaz de se adsorver sobre as gotículas de óleo prevenindo a agregação entre elas (Aoki et al, 2007). O comportamento da goma arábica é considerado singular e outras poucas substâncias proteína-polissacarídeo tem mecanismo estabilizante comparável ao seu (Jafari et al., 2012). A goma do cajueiro é um dos poucos biopolímeros que tem sido proposto para substituição da goma arábica.

A goma do cajueiro possui cerca de 6% do complexo proteína-polissacarídeo, provavelmente a mesma proteína-arabinogalactana que está presente na goma arábica na concentração de 10% (Paula e Rodrigues, 1995). As cadeias polissacarídicas da goma do cajueiro são arabinogalactanas com variedade de tamanhos contendo resíduos de ácido glicurônico e galacturônico (Torquato, 2004).

A goma do cajueiro é um biopolímero e, como apresentado na varredura de potencial zeta descrita no Capítulo 2, é um composto anfifílico (apresenta cargas positivas e negativas em sua composição). A similaridade da goma do cajueiro com a goma arábica sugere o estudo da propriedade emulsificante da goma do cajueiro em emulsões para bebidas. Essas emulsões são únicas quando comparadas a outros sistemas de dispersões em alimentos por serem produtos muito diluídos e necessitarem permanecer estáveis de 4 a 12 meses usualmente (Given Junior, 2009; Rezvani et al., 2012).

O abastecimento de goma arábica depende de condições incoercíveis tais como economia, clima e política da região (Yadav et al., 2007). O preço,

qualidade e disponibilidade da goma arábica variam consideravelmente, o que torna desejável a obtenção de um substituto nacional de qualidade consistente (Leathers et al., 2009).

A goma do cajueiro surge não só como uma opção a substituição de parte de um insumo de origem africana, importado, o que apresenta grande importância na economia e na autossuficiência do país além do potencial de exportação. Mas também é desejável expandir suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, na produção de emulsões para bebidas e microcápsulas.

Existe uma grande variedade de emulsificantes disponíveis para serem incorporados em emulsões. Alguns deles são somente emulsificantes como os *Spans* e *Tweens* (Marie et al., 2002), já outros possuem além da função emulsificante, propriedades estabilizantes como as gomas, proteínas do leite e amidos modificados (Mohan e Narsimhan, 1997; Tesch et al., 2002).

Os critérios necessários para que uma determinada substância apresente propriedades emulsificantes divergem dos critérios necessários para um estabilizante (Dickinson, 2009). Para que um hidrocolóide possua capacidade emulsificante, ele tem que apresentar expressiva atividade superficial numa interface óleo-água e, dessa forma, facilitar a formação e estabilização de finas gotículas durante e após a emulsificação (Dickinson, 2003). A função principal de um emulsificante é se adsorver na superfície de finas gotículas recém-formadas e prevenir coalescência. Em contrapartida um estabilizante é responsável por proporcionar longa vida de prateleira à emulsão, através do aumento de viscosidade aparente, impedindo a aproximação das gotículas dispersas.

Dentre os emulsificantes mais utilizados na indústria de alimentos estão os surfactantes, biopolímeros anfifílicos e substâncias particuladas com superfície ativa (McClements, 2005). A goma arábica e a goma do cajueiro são exemplos de emulsificantes biopoliméricos anfifílicos.

A atividade superficial dos hidrocolóides (goma do cajueiro e goma arábica) deve-se a presença de grupos químicos não polares ligados à cadeia polissacarídica principal (ramificações) e a presença de componente proteico ligado covalentemente ou fisicamente a cadeia polissacarídica.

A alta pressão dinâmica (APD) surge como uma alternativa para modificação física de biopolímeros. Como vem sendo divulgado por vários pesquisadores (Silvestri e Gabrielson, 1991; Lagoueyte e Paquin, 1998; Flourey et al., 2002b; Kasaai et al., 2003; Modig et al., 2006; Al-Assaf et al., 2009; Harte e Venegas, 2010; Kivela et al., 2010; Fenoradosoa et al., 2012; Gulrez et al., 2012; Villay et al., 2012), a APD causa modificação e ou degradação (redução de peso molecular) da estrutura dos mais diversos polissacarídeos, porém muito ainda precisa ser pesquisado sobre o efeito deste processos sobre suas características tecnológicas como suas propriedades emulsificantes. No presente estudo o objetivo foi avaliar o efeito da alta pressão dinâmica (APD) nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Material

A goma do cajueiro foi purificada conforme descrito no capítulo 2 e processada nas pressões de 20 e 40 MPa de acordo com o método apresentado no capítulo 3. Goma arábica (Synth), benzoato de sódio (Riedel-de Haën), ácido cítrico monohidratado (Merck), D-limoneno (Döhler Natural Food and Beverage Ingredients), agente de peso isobutirato acetato de sacarose ou SAIB (Eastman Chemical Company) e ácido clorídrico de grau analítico foram utilizados.

4.2.1.1. Escolha dos materiais

Os emulsificantes de emulsões óleo em água devem ter alta solubilidade na fase contínua (água). Outra característica inerente aos emulsificantes hidrocoloidais é sua função espessante que está relacionada a sua capacidade de absorção de água. Com isso, as pressões de processo utilizadas na modificação física da goma do cajueiro descritas no Capítulo 3 que se diferenciaram quanto a solubilidade e/ou capacidade de absorção de água no intervalo de 0 a 50 MPa, visando sempre os processos de menor gasto energético (menor pressão de homogeneização), foram utilizados para o estudo das propriedades emulsificantes

(20 e 40 MPa). Dessa forma, foram utilizados quatro diferentes emulsificantes para serem estudados no presente capítulo: GC (goma do cajueiro sem processamento ou goma do cajueiro controle), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa), GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa) e GA (goma arábica sem processamento).

4.2.2. Preparo da emulsão

A escolha da formulação da emulsão foi realizada após ensaios testes utilizando proporções de emulsificante:óleo de 1:4, 1:2, 1:1 e 3:2. A proporção emulsificante:óleo escolhida foi de 1:1. Benzoato de sódio foi utilizado como conservante e ácido cítrico foi utilizado para reduzir o pH para o característico de emulsões para bebidas cítricas (3,4-3,6) (Mirhosseini et al., 2008; Lim et al., 2011; Rezvani et al., 2012).

Emulsões foram preparadas com goma arábica ou goma do cajueiro (12% m/m), benzoato de sódio (0,1% m/m), ácido cítrico (0,3% m/m), D-limoneno (6% m/m), SAIB (6% m/m) e água destilada até completar os 100% (m/m). O pH das emulsões variou de 3,4 a 3,7.

A fase óleo consistiu de SAIB e D-limoneno que foram adicionados na proporção de 1:1, uma vez que da média ponderada das densidades dos dois líquidos ($\rho_{SAIB}=1,14$ g/mL e $\rho_{D-LIMONENO}=0,84$ g/mL) obteve-se uma densidade da fase óleo próxima a da água ($\rho_{FASE\ \acute{O}LEO}=0,99$ g/mL). Conforme também foi utilizado por Rezvani et al. (2012).

Para produção da fase aquosa, primeiramente água destilada foi pesada em béquer e colocada em agitador magnético a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C), em seguida foi acrescentado o ácido cítrico, depois de solubilizado completamente para diminuição de pH, adicionou-se benzoato de sódio nas mesmas condições. A temperatura foi aumentada até 60°C, a goma foi sendo vagarosamente adicionada à solução e esta foi mantida a 60°C sob agitação até completa solubilização. Em outro béquer foi pesado D-limoneno e, em seguida, SAIB (previamente aquecido em micro-ondas), adicionando-o sobre o

óleo para facilitar a homogeneização dos dois líquidos e deixados sob agitação até o momento da emulsificação na temperatura de 50°C.

A fase aquosa foi levada a um homogeneizador Ultra-Turrax (T-25 Basic, IKA Labortechnik, Wilmington, NC) com rotor de alto cisalhamento a 24000 rpm/30 s e então a fase óleo foi sendo vagarosamente adicionada e a emulsão mantida sob homogeneização até completar 2 min (Figura 4.1).



Figura 4.1. Formação da pré-emulsão em homogeneizador rotor estator.

A emulsificação fina foi realizada pela homogeneização da pré-emulsão em homogeneizador (Panda Plus 2000, GEA Niro Soavi, Itália) em dois ciclos, para uma maior redução de tamanho de gotículas, com dois estágios, no primeiro estágio foi mantida a pressão de 27 MPa e no segundo de 3 MPa.

Após preparo da emulsão, 10 mL da amostra foram colocados em proveta de 25 mL (16 mm de diâmetro interno e 167 mm de altura) (Figura 4.2) e acondicionados a 25°C por sete dias para análise de cremação.

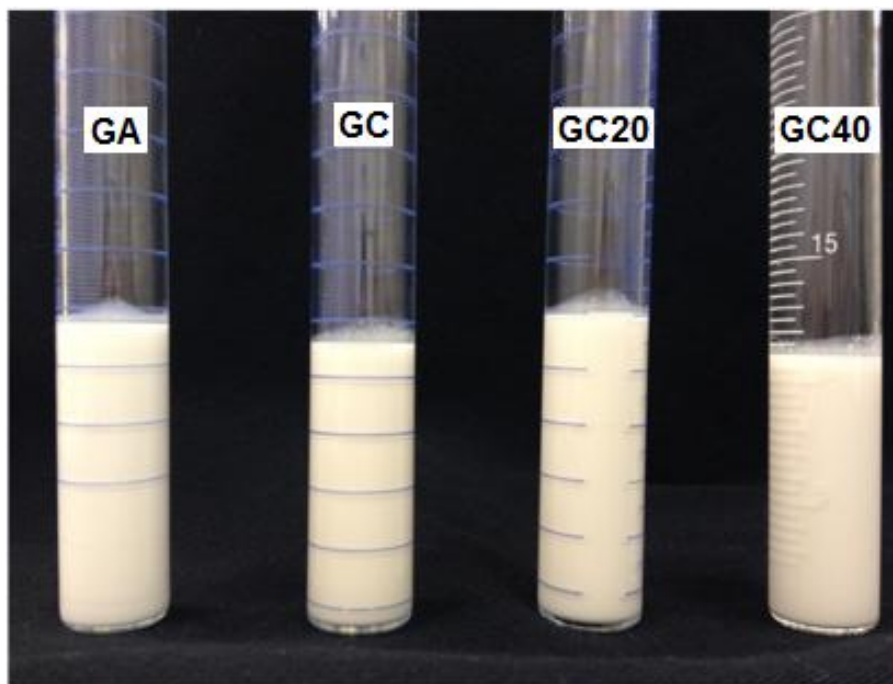


Figura 4.2. Emulsões produzidas com os quatro emulsificantes (tempo zero).

O restante da emulsão foi utilizado para as análises de turbidez, tamanho médio de gotículas, distribuição de tamanho de partículas (DTP), potencial zeta, condutividade elétrica, reologia e microscopia óptica.

4.2.3. Medida de tamanho médio de gotículas e distribuição de tamanho de partículas (DTP)

Tamanho médio de gotículas e distribuição de tamanho de partículas foram determinados pelo espalhamento de luz usando um difratômetro a laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra, unidade de amostragem Hydro 2000S, Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra) com índice refrativo do dispersante de 1,330, zero de índice refrativo de absorbância e agitação de 1750 rpm. A amostra da emulsão foi adicionada vagarosamente em água destilada com pH corrigido para o pH da emulsão (3,4-3,7) até obscuração de aproximadamente 10 ser obtida. As medidas foram realizadas em até 24 h após preparo da amostra. O tamanho das gotículas foi caracterizado pelo diâmetro médio da área superficial ($D_{3,2}$) e diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$), definido pelas

Equações 4.1 (Koocheki e Kadkhodaei, 2012) e 4.2 (Roesch e Corredig, 2003), respectivamente:

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$D_{4,3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde, n_i é o número de gotículas de diâmetro d_i .

Em adição, o índice de dispersão (ID) das emulsões foi determinado pela Equação 4.3 (Mirhosseini e Amid, 2012):

$$ID = \frac{(d_{0,9} - d_{0,1})}{d_{0,5}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Onde, $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ e $d_{0,9}$ são diâmetros de 10%, 50% e 90% de volume cumulativo, respectivamente.

4.2.4. Observação microscópica

Uma gota de água destilada com pH corrigido para aquele da emulsão (3,4-3,7) foi colocada em lâmina com auxílio de pipeta Pasteur. Em seguida, uma gota da emulsão foi colocada sobre a água e uma lamínula foi adicionada sobre a amostra. As observações microscópicas foram realizadas em triplicata em duas repetições de processo. Microscópio óptico JENVAL (Carl Zeiss, Toronto, Canadá) equipado com uma câmera de vídeo foi utilizado para observar as gotas da emulsão. As observações ópticas das diferentes emulsões foram realizadas com objetiva de 100x e optovar de 1,25x. A captação das imagens foi realizada utilizando Software EDN-2 – Microscopy Image Processing System.

4.2.5. Reologia

Medidas reológicas das emulsões foram realizadas em reômetro com tensão controlada (AR 2000ex, TA Instruments, Newcastle, EUA), equipado com

geometria cone-placa (2º de inclinação e 6 cm de diâmetro de base) e mantido a 25°C através de sistema Peltier

Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação) foram determinadas através de ensaios com curvas descendentes escalonadas de 300 a 0,1s⁻¹ a fim de garantir o estado estacionário logo após preparo das amostras e confirmação de ausência de comportamento tixotrópico. Curvas de escoamento experimentais foram comparadas com modelo da Lei da Potência (Ostwald-de-Waele) (Equação 4.4) que caracteriza fluidos pseudoplásticos sem tensão inicial:

$$\sigma = k\gamma^n \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde, σ é a tensão de cisalhamento (Pa), k índice de consistência (Pa.sⁿ), γ taxa de deformação (s⁻¹) e n índice de comportamento de fluxo ($n < 1$ para pseudoplástico e $n = 1$ para fluido Newtoniano).

4.2.6. Potencial zeta e condutividade elétrica

A carga elétrica (potencial zeta) e a condutividade elétrica das gotículas das emulsões foram medidas em um instrumento de microeletroforese (Zetasizer modelo Nano – Z, Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra). O potencial zeta das emulsões foi calculado a partir das medidas de mobilidade eletroforética das gotículas em um campo elétrico oscilante usando um velocímetro a laser Doppler (Lim et al, 2011). Todas as amostras foram preparadas a partir das emulsões que foram diluídas para concentração de 0,2% (v/v) em água destilada com pH corrigido para o pH da emulsão (3,4-3,7).

4.2.7. Índice de cremeação

A estabilidade da emulsão foi monitorada pela medida da extensão da separação de fase sob aceleração gravitacional. Para medida da estabilidade física, 10 mL da emulsão foram transferidos para provetas de 25 mL (16 mm de diâmetro interno e 167 mm de altura) e, em seguida, as provetas foram

armazenadas durante 7 dias a temperatura de 25°C. O volume total da emulsão (V_T) e o volume da camada soro (V_S) (Figura 4.3) foram medidos.

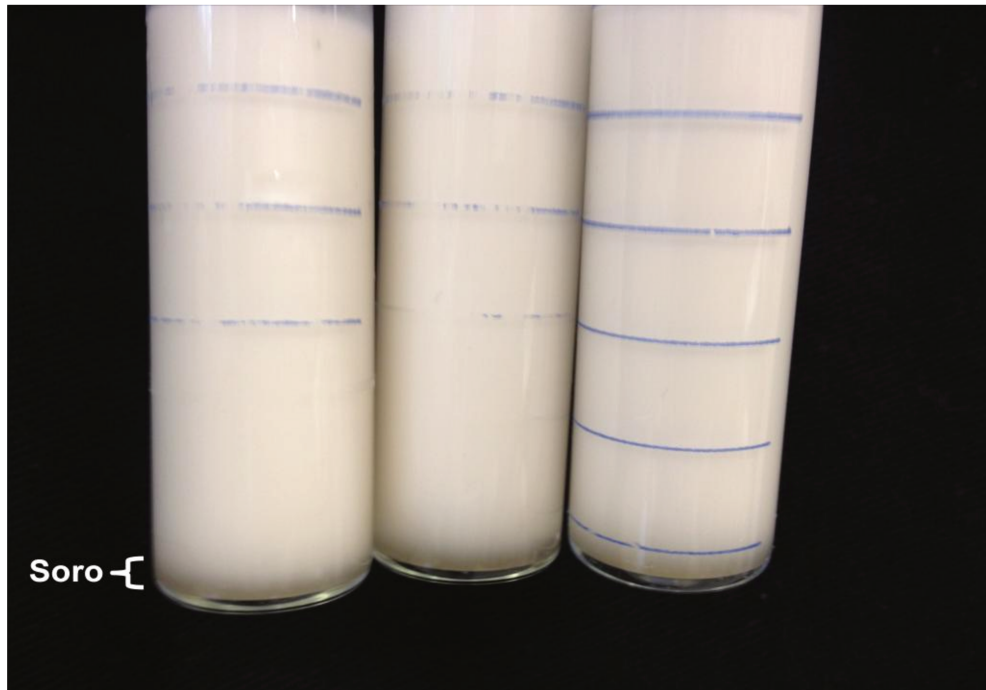


Figura 4.3. Indicação da localização da camada soro.

A extensão da cremeação foi caracterizada por um índice de formação de creme denominado índice de cremeação (IC) (Equação 4.5) (Demetriades e McClements, 2000). Emulsões mais estáveis foram as que apresentaram menor índice IC.

$$IC = \frac{V_S}{V_T} \times 100 \quad \text{Eq. 4.5}$$

4.2.8. Turbidez

Medidas da absorvância das amostras foram realizadas usando um espectrofotômetro (DU 800, Beckman Coulter ®, Brea, CA). As emulsões foram diluídas para concentração de 0,1% (v/v) em água destilada com pH corrigido para o pH da emulsão (3,4-3,7). As emulsões diluídas foram transferidas para cubetas

de quartzo com 1 cm de comprimento de percurso da luz (comprimento óptico) para medida de turbidez. A turbidez foi então calculada através da equação 4.7 utilizando o resultado da absorvância a 660 nm (Kaufman e Gardi, 1984; Mirhosseini et al., 2009a). Água destilada com pH corrigido para o mesmo pH da emulsão foi utilizado como branco.

Para um espectrofotômetro no qual nenhuma luz dispersa pela amostra turva atinge a célula fotoelétrica e para uma amostra que não adsorve luz, a turbidez da amostra é dada pela Equação 4.6 (Pearce e Kinsella, 1978).

$$Turbidez = \frac{2.303 \times Absorbância}{comprimento\ óptico} \quad \text{Eq. 4.6}$$

Considerando o fator de diluição, tem-se:

$$Turbidez = \frac{2.303 \times Absorbância \times fator\ de\ diluição}{comprimento\ óptico} \quad \text{Eq. 4.7}$$

4.2.9. Análises estatísticas

Os processos foram realizados em três repetições e as análises foram realizadas em triplicata com exceção da observação microscópica (triplicata de duas repetições de processo). As similaridades e diferenças entre os dados obtidos nas repetições dos processos e dos diferentes tratamentos foram observados por Análise de Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey com o programa Statistica® 7 (Statsoft, USA).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Medida de tamanho médio de gotículas e Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

De acordo com a Lei de Stokes, para se produzir uma emulsão cineticamente estável por um período de tempo razoável deve-se controlar a separação gravitacional através da minimização da diferença de densidade, redução do tamanho de gotículas, modificação reológica da fase contínua e

alteração do grau de floculação das gotículas. A Lei de Stokes tem sido empregada na velocidade de cremação e sedimentação (Equação 4.8) (Rezvani et al., 2012).

$$v_{Stokes} = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta_2} \quad \text{Eq. 4.8}$$

Onde, v_{Stokes} é velocidade de cremação, η_2 viscosidade da fase aquosa, g aceleração gravitacional, r raio da gotícula, ρ_1 densidade da fase óleo e ρ_2 densidade da fase aquosa. Dessa forma, um menor tamanho de gotícula contribui para uma menor velocidade de cremação.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de tamanho médio de partículas ($D_{4,3}$ e $D_{3,2}$) e índice de dispersão das mesmas (ID). Observa-se que o tipo de emulsificante influenciou tanto no tamanho das partículas quanto na sua distribuição de tamanho (ID).

Tabela 4.1. Medidas de tamanho médio das gotículas da emulsão e índice de dispersão dessas gotículas.

Emulsificantes	$D_{3,2}$ (μm)	$D_{4,3}$ (μm)	ID
GA	1,46 \pm 0,07 ^A	1,59 \pm 0,07 ^A	0,77 \pm 0,00 ^A
GC	2,34 \pm 0,10 ^B	2,94 \pm 0,13 ^B	1,37 \pm 0,07 ^B
GC20	2,01 \pm 0,12 ^C	2,50 \pm 0,13 ^C	1,37 \pm 0,06 ^B
GC40	1,95 \pm 0,18 ^C	2,51 \pm 0,21 ^C	1,38 \pm 0,08 ^B

*Letras diferentes na mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre os resultados a um nível de 5% de significância.

As emulsões produzidas com goma do cajueiro processada por APD nas pressões de 20 e 40 MPa apresentaram diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$) 15% inferior e apresentaram diâmetro médio de área superficial ($D_{3,2}$) 14 e 17% inferiores aos da goma do cajueiro controle, respectivamente. Entretanto, as emulsões produzidas com goma do cajueiro processada por APD na pressão de 20 e 40 MPa apresentaram diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$) 36% maior e apresentaram diâmetro médio de área superficial ($D_{3,2}$) com valores 25 e 27%

maiores, respectivamente, do que os resultados obtidos para goma arábica (Tabela 4.1). O menor tamanho das gotículas encontrado para as gomas modificadas por APD indica que este processo melhorou a atividade emulsificante da goma do cajueiro já que esta apresentou maior velocidade de adsorção na interface óleo-água, evitando coalescência de gotículas de óleo e produzindo gotículas de tamanho menores.

Vários pesquisadores sugerem que a APD promove a dissociação ou possível redução de peso molecular de polissacarídeos tais como goma tragacanto (Silvestri e Gabrielson, 1991), xantana (Lagoueyte e Paquin, 1998; Harte e Venegas, 2010; Gulrez et al., 2012), metilcelulose (Floury et al., 2002b), quitosana (Kasaai et al., 2003), amido modificado (Modig et al., 2006), goma arábica (Al-Assaf et al., 2009; Villay et al., 2012), β -glucana (Kivela et al., 2010), k-carragena (Harte e Venegas, 2010), alginato (Harte e Venegas, 2010; Villay et al., 2012), galactana sulfatada (Fenoradosoa et al., 2012), goma guar, carboximetilcelulose de sódio e hidroxietilcelulose (Villay et al., 2012). Dessa forma, a alta velocidade de adsorção da goma processada por APD pode ser justificada pela possível redução de seu peso molecular, já que substâncias de tamanhos menores tendem a possuir maior facilidade de movimentação, ou seja, maior difusividade.

Um índice de dispersão (ID) menor representa distribuição de tamanho mais uniforme (Tabela 4.1). O valor de ID foi maior para as emulsões formadas com goma do cajueiro, sugerindo uma larga distribuição de tamanho de gotículas em comparação as emulsões formadas com goma arábica. Além disso, de acordo com a medida de ID, não foi diferenciada a distribuição de tamanho de partículas (DTP) entre as gomas do cajueiro sem processamento e processadas, embora o tamanho médio das gotículas ($D_{3,2}$ e $D_{4,3}$) tenha sido menor para as gomas processadas.

Mirhosseini et al. (2008) produziram emulsões para bebidas de laranja com goma arábica com três ciclos de homogeneização (30, 28 e 25 MPa) e obtiveram tamanho médio de gotículas que variou de 0,9 a 1,5 μm . Lim et al. Produziram emulsões para bebidas de laranja com amido modificado com cinco

ciclos de homogeneização (48,3 MPa) e obtiveram resultados de $D_{3,2}$ que variaram de aproximadamente 0,6 a 1,2 μm no dia 1. Dessa forma, considerando que o número de dois ciclos utilizados no presente trabalho está inferior ao encontrado na literatura, os resultados encontram-se próximos.

A Figura 4.4 apresenta a DTP das emulsões formadas pelos quatro emulsificantes. Através da Figura 4.4 pode-se observar que o resultado de DTP está de acordo com os resultados de ID apresentados na Tabela 4.1. O processo de alta pressão dinâmica na goma do cajueiro não foi capaz de melhorar a uniformidade da DTP, mas promoveu uma ligeira redução no tamanho médio das gotículas (pico da curva GC um pouco mais à direita).

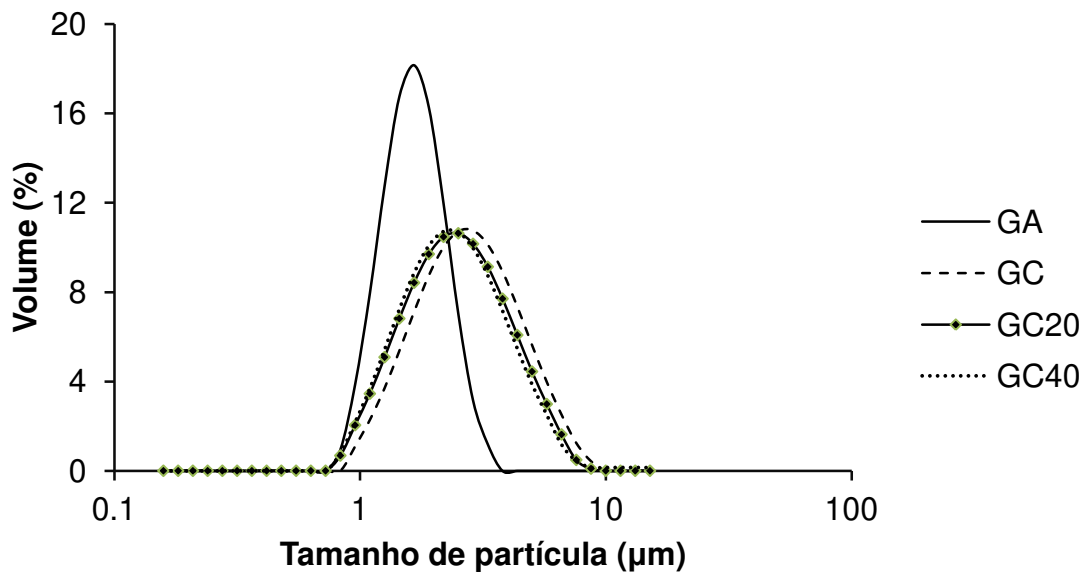
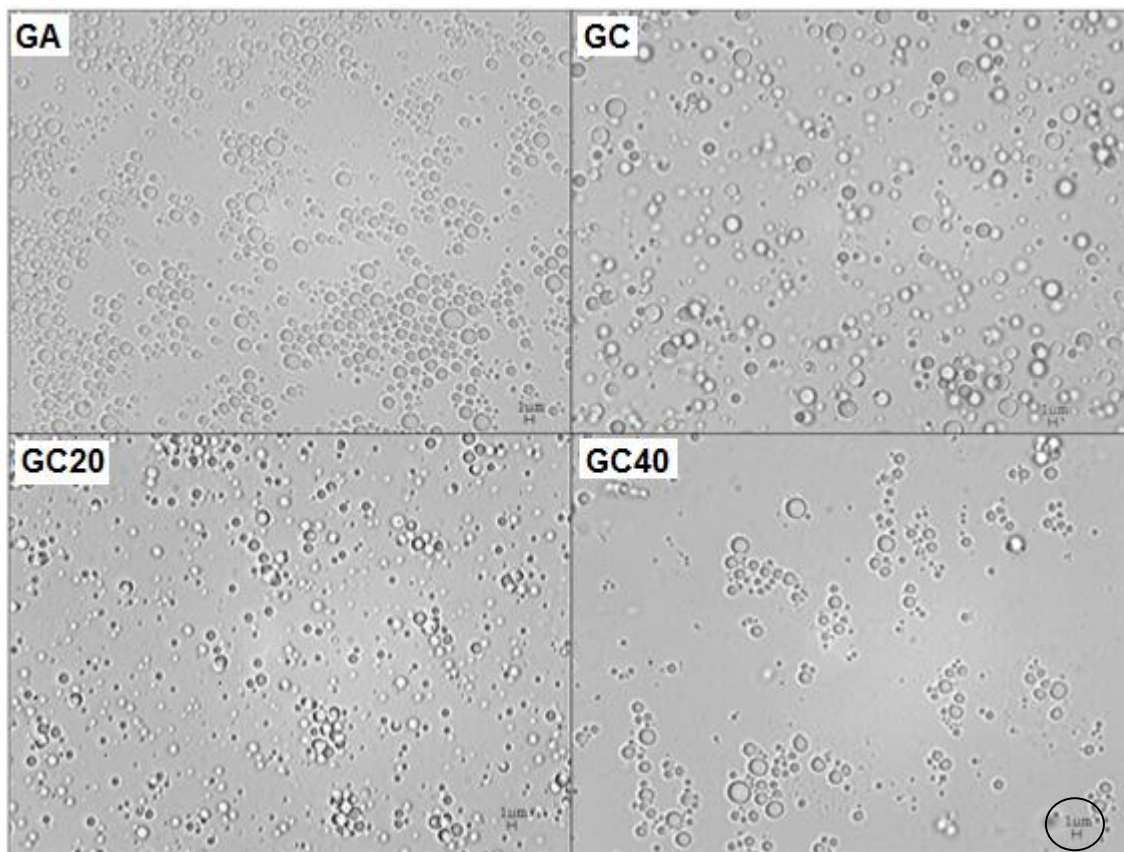


Figura 4.4. Distribuição de tamanho de partícula: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada a 40 MPa).

Observa-se também na Figura 4.4 que a goma arábica apresentou DTP mais homogênea que a goma do cajueiro controle e processada.

A Figura 4.5 apresenta as observações microscópicas das emulsões formadas com os diferentes emulsificantes. As imagens permitem observar as variações nos diâmetros das partículas. A emulsão com as gotículas de menor

tamanho foi produzida com goma arábica, seguida das gomas processadas (GC20 e GC40) e GC, o que demonstra que as imagens estão em concordância com as análises de tamanho médio de gotículas.



*A barra horizontal visualizada na extrema direita inferior da figura corresponde a medida de 1 µm.

Figura 4.5. Microscopia óptica das emulsões: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Observa-se pela Figura 4.5 que a goma do cajueiro foi capaz de promover uma emulsão relativamente uniforme e que a goma do cajueiro controle produziu gotículas de tamanhos maiores quando comparada aos outros emulsificantes. Observa-se, também, uma melhor capacidade emulsificante da goma arábica frente à goma do cajueiro, já que ao sofrerem a mesma transformação mecânica, a primeira permitiu a formação de gotículas menores, demonstrando que esta teve

maior velocidade na adsorção, impedindo que houvesse a coalescência dessas gotículas.

A determinação da capacidade emulsificante de uma determinada substância consiste em avaliar se esse composto apresenta ou não características de funcionar como tal, ou seja, a substância deve apresentar superfície ativa, capaz de se adsorver na interface óleo-água e proteger a agregação das gotículas da emulsão (floculação e/ou cremeação) (McClements, 2005). A partir da Figura 4.5 observou-se que todos os emulsificantes foram capazes de se adsorver na interface óleo-água.

No processo de emulsificação, entre a formação de novas gotículas e os choques entre as gotículas recém-formadas, os emulsificantes se adsorvem nas interfaces óleo-água criadas a fim de prevenir a coalescência das gotículas. Se o tempo que esse emulsificante demora em adsorver é maior que o tempo de colisão, a interface recém-criada não será completamente coberta, o que levará a coalescência (Kolb et al., 2001; Desrumaux e Marcand, 2002; Marie et al., 2002; Perrier-Cornet et al., 2005).

A capacidade emulsificante de uma determinada substância também pode ser determinada pelo tamanho médio de gotículas e distribuição de tamanho de partículas (DTP) de uma emulsão (Amid e Mirhosseini, 2012) para um mesmo processo. A uniformidade das gotículas é importante na predição da separação de fases durante a vida de prateleira das emulsões tais como sedimentação, cremeação, floculação e coalescência. As medidas de tamanho e DTP também afetam as propriedades reológicas das emulsões (Mirhosseini et al., 2008). De acordo com a Lei de Stokes, a estabilidade em longo prazo é resultado de vários fatores tais como homogeneidade do tamanho das partículas (ID) e equilíbrio de densidade entre as fases contínua e dispersa.

Para uma taxa de dissipação de energia fixa durante a emulsificação, conforme utilizado no presente trabalho, o tamanho médio de gotículas e DTP são determinados pelo tempo necessário para que o emulsificante adsorva na interface óleo em água. Quando o emulsificante adsorve muito vagorosamente ou está presente em baixa concentração, a maioria das gotículas individuais

formadas durante a intensa dissipação de energia não são retidas na emulsão final (Dickinson e Galazka, 1991), gerando partículas de tamanhos maiores. A ocorrência deste fenômeno está provavelmente ligada à ruptura de um filme fino entre gotículas colidindo (coalescência) ou divisão da camada adsorvida entre duas gotículas (floculação) (Dickinson e Galazka, 1991). O último fenômeno é prevalente em emulsões concentradas que tem uma razão relativamente baixa de emulsificante/óleo e em sistemas menos concentrados contendo uma mistura de emulsificantes poliméricos de atividades superficiais diferentes (Dickinson e Galazka, 1991).

A explicação pela melhor capacidade emulsificante da goma arábica em relação à goma do cajueiro é possivelmente justificada pela maior concentração da fração proteína arabinogalactana encontrada na goma arábica (10%), principal responsável pela capacidade emulsificante da goma arábica (Al-Assaf et al., 2009), comparada com a quantidade presente na goma do cajueiro (6%) (Paula e Rodrigues, 1995).

Até o momento não foram encontrados trabalhos que avaliassem o efeito da APD nos polissacarídeos considerando suas propriedades emulsificantes, ou mesmo trabalhos que avaliassem a goma do cajueiro como agente emulsificante em emulsões para bebidas.

Dong et al. (2011) estudaram o efeito da APD na propriedade emulsificante de proteína de amendoim desnaturada. As pressões de processo utilizadas foram 0,1, 40 e 80 MPa. O processamento por APD melhorou o índice de atividade emulsificante da proteína, mas reduziu seu índice de estabilidade. Eles sugeriram que esse comportamento foi observado devido a um possível desdobramento da proteína e subsequente exposição de grupos hidrofóbicos ocasionados pela APD, o que fez com que melhorasse a propriedade emulsificante da proteína de soja.

Liu et al. (2011) submeteram uma solução de proteína do soro do leite (1 mg/mL) ao processo de microfluidização nas pressões de 40, 80, 120 e 160 MPa. Primeiramente, a APD induziu a desagregação de agregados naturais, modificando o estado de agregação da proteína de forma que as partes internas

hidrofílicas de aminoácidos ficassem abertas para a água. Dessa forma, esta modificação causou redução nas interações hidrofóbicas e, conseqüentemente, na capacidade emulsificante. Conforme a pressão foi aumentada, a reagregação de proteínas por interações proteína-proteína melhorou as propriedades hidrofóbicas da superfície da proteína, levando a diminuição da capacidade emulsificante a ser controlada.

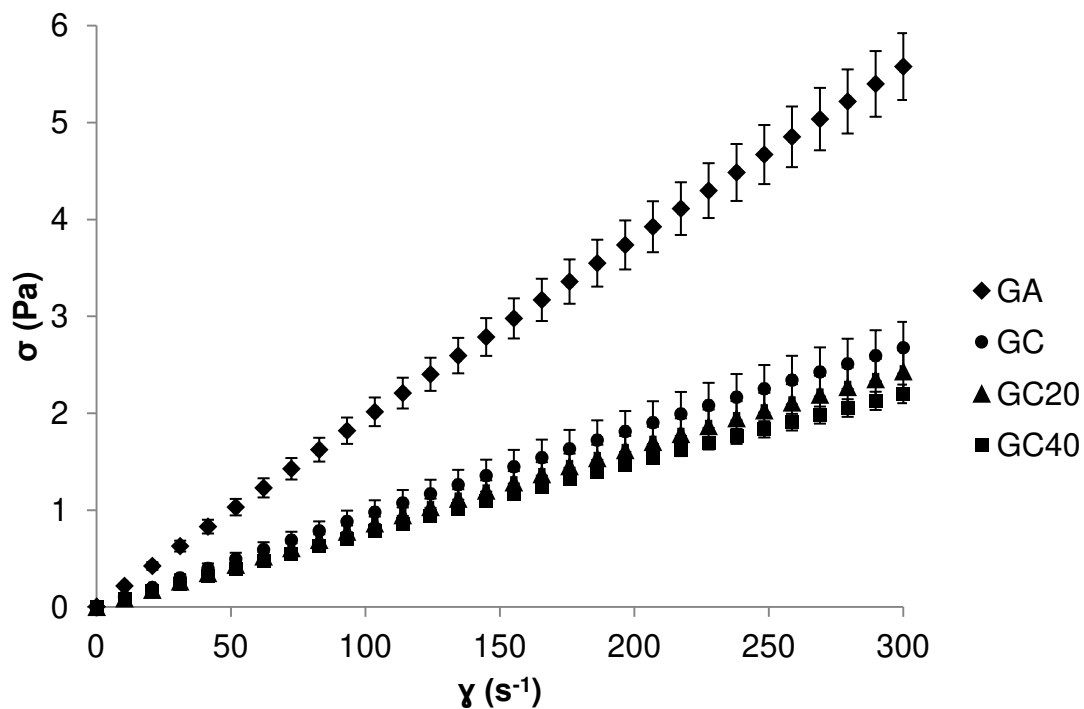
Fato semelhante pode ter ocorrido para a goma do cajueiro. O aumento da pressão (até 20 MPa) melhorou a capacidade emulsificante da goma provavelmente devido a um possível desdobramento da molécula. Porém, o aumento da pressão (40 MPa) causou novamente uma agregação ou modificação das características que vieram a diminuir a capacidade emulsificante da mesma. Estes resultados corroboram com os obtidos no Capítulo 3 deste trabalho, onde foi observado que a solubilidade e a capacidade de absorção de água da goma foram maiores quando processada a 20 MPa. Ambas as propriedades foram melhoradas (em relação ao controle) quando a goma foi processada a 20 MPa e prejudicadas quando a pressão foi aumentada.

Como já foram mencionados anteriormente, os efeitos do processamento por APD sobre os polissacarídeos e proteínas são bastante diferentes. Enquanto que para os polissacarídeos acredita-se que possa haver uma redução no seu peso molecular, para as proteínas acreditam-se que a APD só seja capaz de agir sobre suas estruturas quarternárias, terciárias e secundárias, e não tenha efeito sobre sua estrutura primária. Dessa forma, o comportamento das propriedades emulsificantes de proteínas e polissacarídeos processados por APD podem ser bastante diferentes.

4.3.2. Reologia

A Figura 4.6 apresenta os resultados das curvas de escoamento das quatro emulsões formadas com goma arábica e goma do cajueiro. Como pode ser observado na Figura 4.6, houve um aumento quase linear (constante ao longo da taxa de deformação), aproximando o comportamento das emulsões ao de um fluido Newtoniano. Entretanto, o comportamento não linear caracterizou as

emulsões como fluidos pseudoplásticos (não-Newtoniano), e por não apresentarem tensão inicial descarta a hipótese de obedecer ao modelo de Herschel-Bulkley. Dessa forma, o comportamento ao fluxo da emulsão produzida com a goma do cajueiro foi característico de comportamento pseudoplástico sem tensão inicial, o que fez com que o comportamento de fluxo das emulsões pudesse ser explicado através do modelo de Lei da Potência (Ostwald-de-Waele) (Equação 4.4). Conforme foi observado por Flourey et al. (2002a) para emulsões estabilizadas com proteína de soja.



*Os pontos representam as médias dos resultados obtidos e as barras verticais indicam o desvio padrão de cada valor.

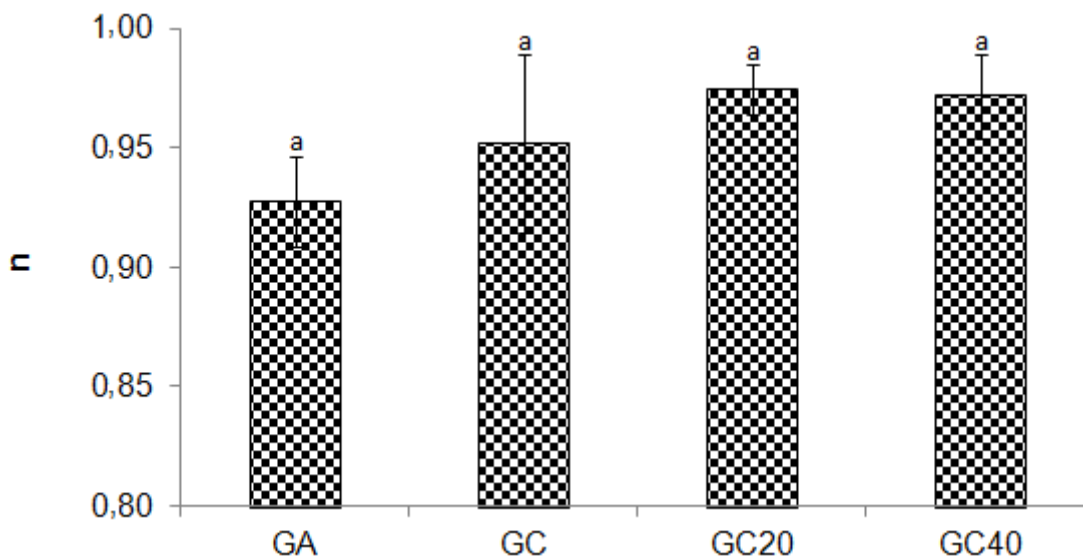
Figura 4.6. Curvas de escoamento das emulsões a 25°C: GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Maiores valores de tensão encontrados para as emulsões com GA indicam maior consistência dessa goma em relação às emulsões produzidas com goma do cajueiro processada e não processada. A goma arábica é um

emulsificante largamente utilizado devido sua alta solubilidade em água, baixa viscosidade aparente mesmo em altas concentrações e habilidade em criar um forte filme protetor na interface óleo-água (Nakamura et al., 2006; Jafari et al., 2008). A baixa viscosidade aparente da goma arábica em altas concentrações talvez seja sua característica mais apreciada na indústria de alimentos, o que faz com que essa substância seja muito utilizada na produção de emulsões para bebidas (proporciona consistência adequada à bebida) e na produção de microcápsulas por atomização (facilidade de bombeamento e atomização). Os resultados de viscosidade aparente obtidos para a goma do cajueiro apontam este ingrediente como um grande potencial para uso na indústria de alimentos, visto que possui boas propriedades emulsificantes e viscosidade aparente mais baixa que a da goma arábica nas mesmas concentrações. Dessa forma, as emulsões produzidas com goma do cajueiro foram melhores do ponto de vista de que a baixa consistência das emulsões é interessante para a indústria de alimentos, conforme mencionado anteriormente.

A Figura 4.7 apresenta o resultado de índice de comportamento do fluxo (n) das quatro emulsões com os diferentes emulsificantes. Em primeiro lugar, observa-se que embora seguindo comportamento pseudoplástico, as emulsões apresentaram " n " próximo a 1, aproximando o comportamento das emulsões ao de um fluido Newtoniano (Figura 4.7). Também pode ser observado que o índice de comportamento (n) da emulsão com goma arábica é menor que o da goma do cajueiro controle, que por sua vez é menor do que os índices observados para as gomas do cajueiro processadas, embora esses valores não tenham se diferenciado significativamente a 95% de confiança.

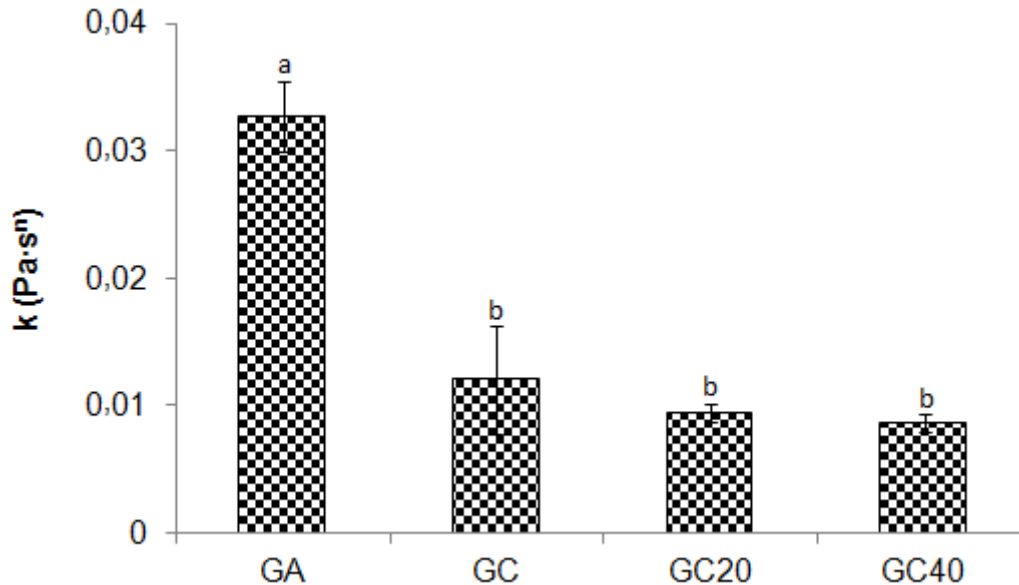
A Figura 4.8 apresenta o resultado de índice de consistência (k) das quatro emulsões com diferentes emulsificantes. Observa-se que o índice de consistência da emulsão com goma arábica é maior do que o índice das emulsões com goma do cajueiro e que o processo por APD na goma do cajueiro não foi capaz de alterar a consistência das emulsões. Portanto, não houve diferença significativa entre os índices de consistência obtidos para as gomas do cajueiro controle e processadas a 20 MPa ou 40 MPa.



*Letras iguais indicam que não houve diferença significativa entre os resultados a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão obtido para cada valor.

Figura 4.7. Índice de comportamento das emulsões produzidas com diferentes emulsificantes. GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Comparando-se os resultados obtidos com emulsão com as soluções de cada um desses emulsificantes apresentados nos Capítulos 2 e 3, observa-se um comportamento bastante diferente. Nas soluções os índices de comportamento se diferenciavam entre goma arábica, goma do cajueiro controle e gomas do cajueiro processadas. Entretanto, para as emulsões os índices de comportamento foram iguais. Da mesma forma, os índices de consistência da goma do cajueiro controle e gomas do cajueiro processadas se diferenciavam. Contudo, para as emulsões os índices de consistência foram iguais. Possivelmente este comportamento está relacionado ao fato de que uma emulsão é um sistema que compreende diversos componentes, a goma é apenas 12% desse sistema e, por isso, pode não afetar as propriedades reológicas das emulsões. Embora possa ser observado que a goma arábica, sem dúvidas, produz emulsões com maior viscosidade aparente que a goma do cajueiro controle e processada por APD.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre os resultados a um nível de 5% de significância. As barras verticais correspondem ao desvio padrão de cada valor.

Figura 4.8. Índice de consistência das emulsões produzidas com diferentes emulsificantes. GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Jafari et al. (2012) obtiveram comportamento Newtoniano de emulsões produzidas com 10% de óleo e 1 a 4% de goma arábica e comportamento mais pseudoplástico quando a quantidade de goma foi aumentada para 5%. Rezvani et al. (2012) observaram diminuição de comportamento Newtoniano quando emulsões formadas com goma arábica tiveram maior concentração de goma tragacanto e fase óleo, sendo que a concentração de goma arábica embora tivesse tendência de comportamento semelhante, este não foi significativo. Já o índice de consistência foi maior quando maiores concentrações de todos os componentes da emulsão foram utilizados, porém foi mais significativo quando altas concentrações de goma arábica foram usadas em combinação com maiores concentrações de óleo.

4.3.3. Potencial zeta, condutividade elétrica e turbidez

Potencial zeta e turbidez são ensaios indicativos de estabilidade de emulsões. O potencial zeta pode ser usado como uma medida de forças eletrostáticas repulsivas (Mirhosseini et al., 2008). Já a turbidez de uma emulsão contendo uma polidispersidade de gotículas muito pequenas relaciona-se com o tamanho médio das gotículas, concentração e distribuição de tamanho de partículas (Mirhosseini et al., 2008). A turbidez de uma emulsão concentrada varia inversamente com o tamanho da gotícula (Mirhosseini et al., 2008).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de potencial zeta, condutividade elétrica e turbidez das emulsões formadas com os quatro emulsificantes.

Tabela 4.2. Resultados de potencial zeta em pH 3,4-3,7, condutividade elétrica e turbidez das emulsões.

Emulsificante	Potencial zeta (mV)	Condutividade elétrica (mS/cm)	Turbidez (cm ⁻¹)
GA	-23,35 ± 1,02 ^A	0,20 ± 0,02 ^A	390 ± 60 ^A
GC	1,27 ± 0,06 ^B	0,22 ± 0,00 ^A	218 ± 12 ^B
GC20	1,34 ± 0,07 ^B	0,22 ± 0,00 ^A	271 ± 12 ^C
GC40	0,44 ± 0,03 ^C	0,21 ± 0,01 ^A	251 ± 13 ^C

*Letras diferentes na mesma coluna diferenciam os resultados a um nível de significância de 5%.

Como pode ser observado na Tabela 4.2, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as medidas de potencial zeta obtidas para a goma do cajueiro processada a 20 MPa (GC20) e controle (GC). Ambas apresentaram potencial zeta bastante inferior (em módulo) ao das emulsões com goma arábica, porém valores pouco maiores do que o da emulsão formada com goma do cajueiro processada a 40 MPa (GC). Entretanto, nenhum dos potenciais zeta medidos foi suficientemente alto (>25 mV em módulo) para que as emulsões fossem

consideradas não floculadas (Rezvani et al., 2012), indicando a necessidade de adição de um estabilizante, maior redução do tamanho de gotículas e/ou redução na diferença de entre as densidades.

Os valores muito inferiores de potencial zeta para as emulsões com goma do cajueiro em comparação com a emulsão com goma arábica estão relacionados com o pH das emulsões (3,4-3,7) que está muito próximo ao ponto isoelétrico da goma do cajueiro (PI = 3,2, Capítulo 2) e distante do ponto isoelétrico da goma arábica (PI = 1,85, Klassen e Nickerson (2012)). Estudos encontrados na literatura com emulsões para bebidas utilizaram pH de 3,4-3,6 (Mirhosseini et al., 2008; Lim et al., 2011; Rezvani et al., 2012). Entretanto, um estudo realizado por Skupien et al. (2009) revelou que o pH de bebidas gaseificadas de laranja apresentaram pH que variaram de 1,78 a 2,75, o que possibilita uma maior redução de pH para os estudos com emulsões para bebidas de laranja. Dessa forma, a análise de potencial zeta somente está sendo discutida para o pH de 3,4-3,7.

Mirohosseini et al. (2008) investigaram os efeitos dos principais componentes nas propriedades físico-química de emulsão de laranja para bebida e mencionaram que a concentração de goma xantana utilizada foi a responsável pela maior carga elétrica medida (-26,8 a -30,0 mV).

Uma das razões responsáveis pela estabilidade da emulsão é o equilíbrio entre forças atrativas (Van der Waals e osmótica) e forças repulsivas (eletrostática, estérica e camada de hidratação) entre as gotículas de emulsão (McClements, 2005). Na ausência de força osmótica, as forças de repulsão entre as gotículas de emulsão podem ser altas o suficiente para retardar sua floculação (Mirhosseini et al., 2009b). Por outro lado, quando a concentração de polissacarídeo é aumentada, a atração osmótica (adicionada de forças de atração de Van der Waals), ultrapassa as forças de repulsão e as gotículas tendem a flocular (Mirhosseini et al., 2009b). A repulsão eletrostática é um parâmetro utilizado para avaliar a estabilidade de uma suspensão de partículas em um sistema de dispersão (Genovese e Lozano, 2001). Assim, a determinação da condutividade é crucial para entender o comportamento e estabilidade dos hidrocolóides e suspensões em longo prazo (Mirhosseini et al., 2009b). O

interessante para uma emulsão é que esta apresente condutividade mínima (Mirhosseini et al., 2009b). Os valores observados de condutividade elétrica (Tabela 4.2) não apresentaram diferença significativa entre as emulsões produzidas. Ou seja, a condutividade elétrica está sendo semelhantes em todas as emulsões.

Mirhosseini et al. (2009b) investigaram a influência dos principais componentes de uma emulsão: quantidade de goma arábica (emulsificante), goma xantana (espessante) e óleo de laranja (fase óleo), na estabilidade física, turbidez, viscosidade e condutividade elétrica de emulsão de laranja para bebida. A composição ótima encontrada pelos autores apresentou condutividade de 0,064 mS/cm. Segundo eles, o aumento no conteúdo de goma xantana pode resultar no aumento da carga elétrica negativa (potencial zeta) seguida por diminuição no valor de condutividade, devido a goma xantana ser altamente eletronegativa.

Ainda de acordo com a Tabela 4.2 pode-se observar que as gomas do cajueiro processadas a 20 e 40 MPa apresentaram turbidez 20% e 13% maiores, respectivamente, do que a goma do cajueiro controle, indicando maior estabilidade das emulsões produzidas com goma processada por APD, porém ambos os resultados foram menores 30 e 36%, respectivamente, que os obtidos para goma arábica.

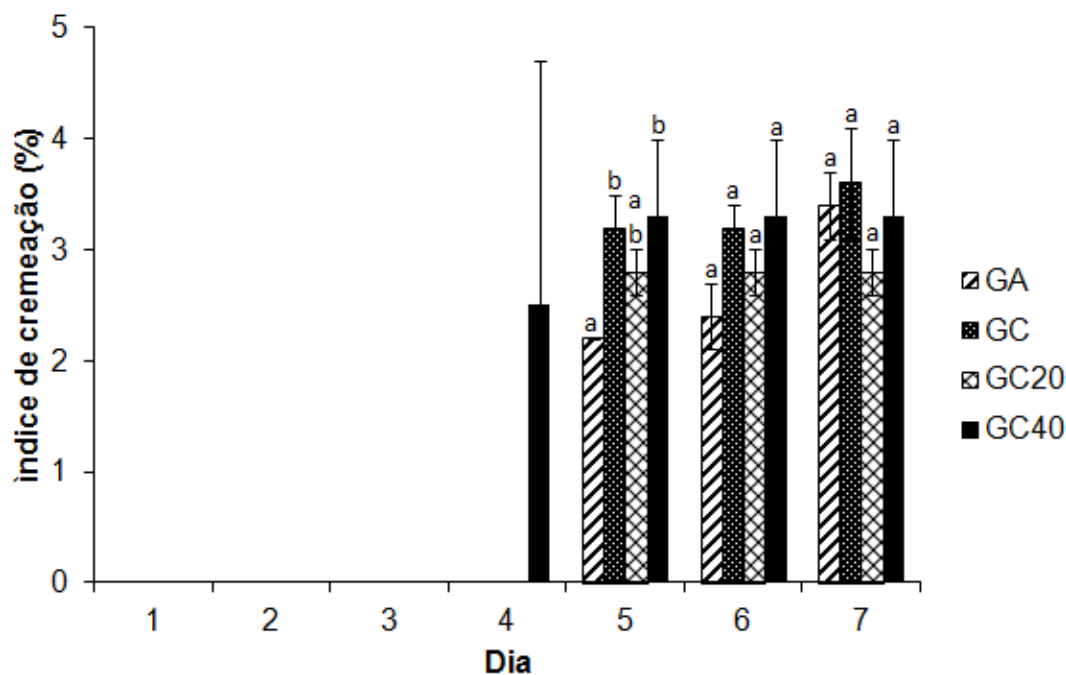
O aumento da turbidez é importante, pois está diretamente relacionada à estabilidade da emulsão. Emulsões que apresentam tamanho médio das gotículas maiores induzidas pela agregação de gotículas de óleo, bem como alterações no índice de refração da fase oleosa e fase aquosa tendem a apresentar menor turbidez (Mirhosseini et al., 2008). Dessa forma, o aumento na turbidez de emulsões geradas com gomas modificadas fisicamente por APD (GC20 e GC40) indica maior estabilidade em comparação à emulsão obtida com goma do cajueiro controle.

4.3.4. Índice de cremeação

O índice de formação de creme proporciona informações indiretas sobre a extensão da floculação das gotículas de óleo em uma emulsão: quanto maior

floculação, maior o tamanho das gotículas e mais rápida é a cremeação (Demetriades e McClements, 2000).

A Figura 4.9 apresenta os resultados de cremeação das emulsões produzidas com os quatro diferentes emulsificantes ao longo de sete dias de armazenamento.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre os resultados dos diferentes emulsificantes em um mesmo dia de observação a um nível de significância de 5%. As barras verticais correspondem ao desvio padrão obtido para cada valor.

Figura 4.9. Índice de cremeação das emulsões em sete dias de armazenamento. GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

A emulsão formada pela goma GC40 foi a mais instável, a partir do quarto dia já foi observada a liberação de soro. As demais emulsões produzidas com GA, GC20 e GC apresentaram desestabilização a partir do quinto dia. Não houve diferença significativa entre os resultados de IC das emulsões produzidas com GA e GC20 ao longo dos sete dias de armazenamento. As emulsões com GC40 e GC controle apresentaram maior IC que as emulsões produzidas com GA e GC20 no

quinto dia de vida de prateleira. Entretanto nos dias 6 e 7 de armazenamento, não houve diferença significativa entre os IC das quatro emulsões formadas com diferentes emulsificantes.

A Figura 4.10 exemplifica o tipo de desestabilização observado nas emulsões produzidas com GC. A mesma separação em duas fases (fase soro e fase emulsão) foi observada para GC20 e GC40.

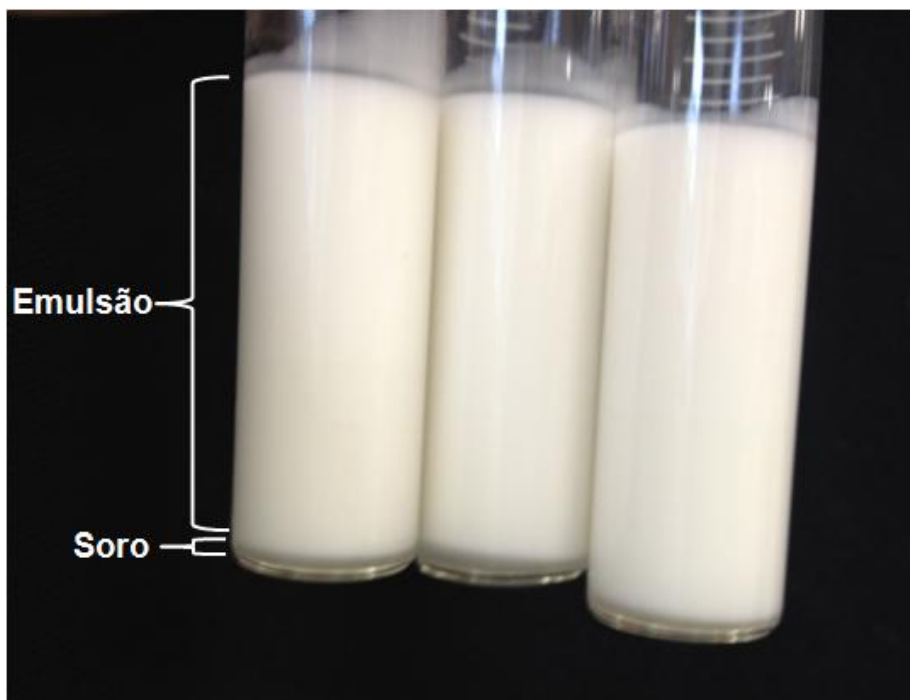


Figura 4.10. Liberação de soro das emulsões com goma do cajueiro não processada (GC) após cinco dias de armazenamento.

A Figura 4.11 exemplifica o tipo de desestabilização que ocorreu nas emulsões produzidas com GA. As emulsões com GA apresentaram três fases: fase soro, fase emulsão e fase creme, sinalizando maior rapidez na desestabilização da emulsão do que observada com a goma do cajueiro, porém, como na determinação do índice de cremeação considera-se apenas a fase soro e o volume total, os resultados do índice de cremeação classificaram as emulsões geradas a partir da GA como as mais estáveis. Entretanto, esse comportamento

observado na emulsão com GA, ao longo do tempo, mostrará uma emulsão menos instável que as produzidas com goma do cajueiro.

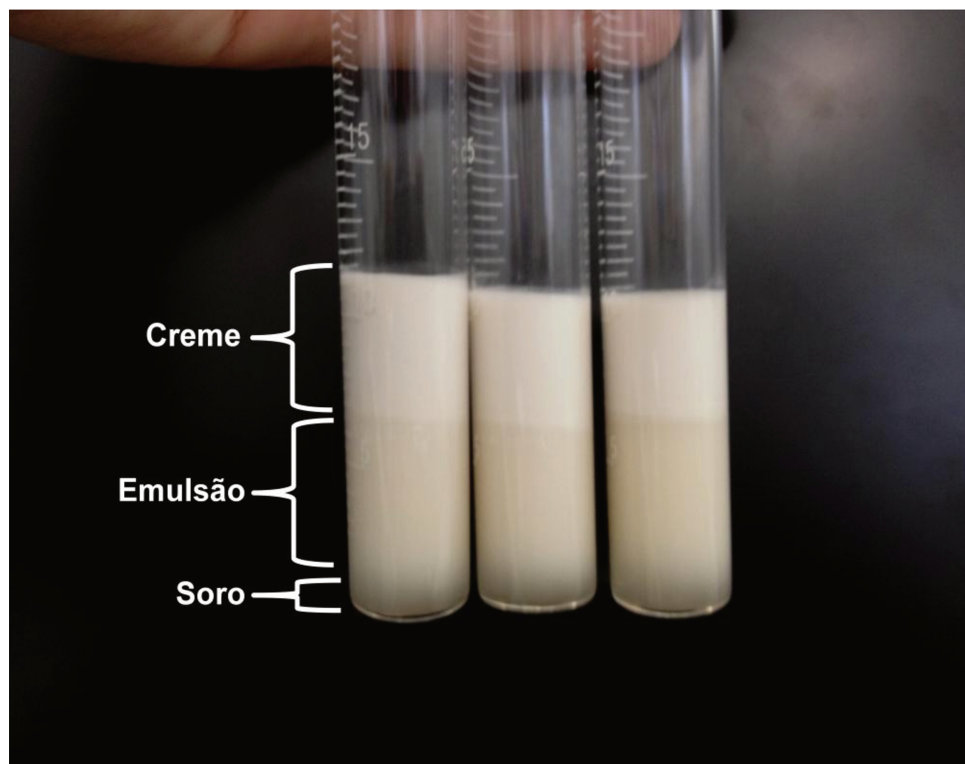
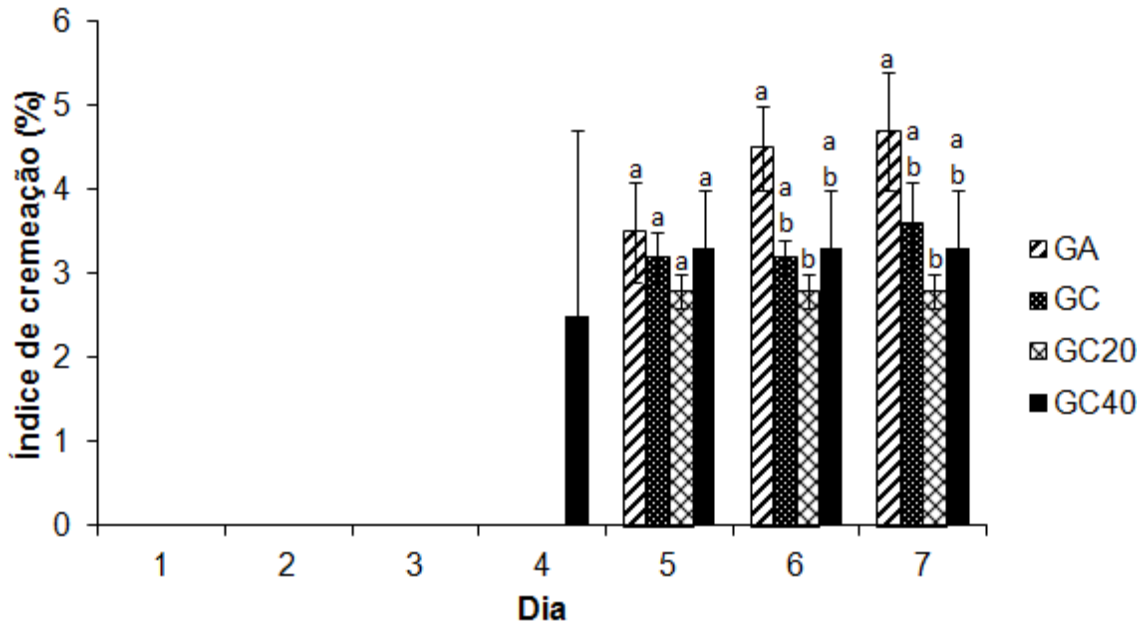


Figura 4.11. Liberação de soro e formação de creme das emulsões com goma arábica após sete dias de armazenamento.

Caso a medida de cremeação fosse realizada utilizando a razão do volume da fase emulsão pelo volume da fase soro ao invés do volume total pelo volume da fase soro, os resultados para IC seriam os apresentados na Figura 4.12. Observa-se que a emulsão com GA se assemelhou às emulsões com GC controle e GC40 e que a emulsão com GC20 foi a que apresentou maior estabilidade (menor IC) ao longo dos sete dias de armazenamento.

Dessa forma, embora a emulsão produzida com GA tenha apresentado menor tamanho médio de gotículas (com conseqüente maior turbidez), DTP mais uniforme e maior potencial zeta, uma maior estabilidade da emulsão com GC20 poderia ser justificada pela maior presença de forças repulsivas hidrodinâmicas e estéricas, em relação à repulsão eletrostática da emulsão com GA.



*Letras diferentes indicam que houve diferença significativa entre os resultados dos diferentes emulsificantes em um mesmo dia de observação a um nível de significância de 5%. As barras verticais correspondem ao desvio padrão obtido para cada valor.

Figura 4.12. Índice de cremeação (recalculado) das emulsões em sete dias de armazenamento. GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Gavlighi et al. (2013) avaliaram o efeito de diferentes espécies de goma tragacanto (*Astragalus* spp.) na estabilização de emulsões formadas com isolado proteico de soro e obtiveram resultados de IC que variaram de 0 (*A. fluccosus*) a 40% no sétimo dia de avaliação. Já no quinto dia houve emulsão que apresentou IC de 33%.

Ariyaprakai et al. (2013) avaliaram as propriedades emulsificantes e interfaciais de éster de sacarose em emulsões de leite de coco e obtiveram resultados de IC que variaram de 8 a 50%. Os autores não avaliaram ao longo do tempo, mas sim após acelerar o processo de separação gravitacional das emulsões recém-preparadas através de agitação.

Shen e Tang (2012) avaliaram o efeito da microfluidização nas propriedades emulsificantes de isolado proteico de soja (IPS) e obtiveram valores de cremação que variaram de 10 a 16% (dia 1), 30% (dia 2) e acima de 50% no (dia 3) não havendo diferença entre os resultados obtidos para IPS controle, aquecida ou não aquecida antes do processo de microfluidização.

A Figura 4.13 apresenta as quatro emulsões formadas com emulsificantes diferentes após sete dias de armazenamento.

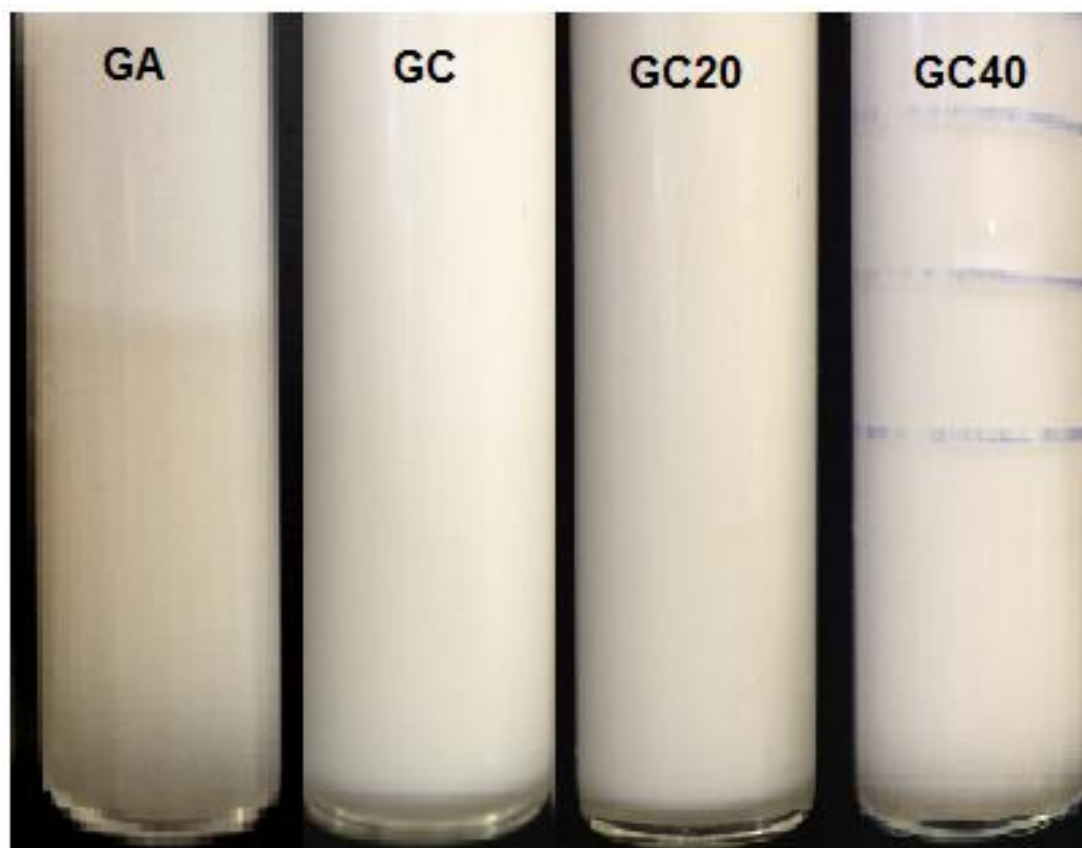


Figura 4.13. Emulsões produzidas com os quatro diferentes emulsificantes (dia 7): GA (goma arábica), GC (goma do cajueiro), GC20 (goma do cajueiro processada por APD a 20 MPa) e GC40 (goma do cajueiro processada por APD a 40 MPa).

Embora tenha ocorrido desestabilização das emulsões, IC variando de 2 a 3,5% são muito baixos (Figura 4.13) quando comparados aos encontrados na literatura. Medidas de índice de cremação tão pequenas são difíceis de avaliar. Nesse momento, o tamanho da fase soro é reduzido e alguns tubos podem

apresentar fase soro e outros tubos não, o que também justifica o elevado desvio padrão encontrado em cada valor.

4.4. Conclusões

A goma do cajueiro purificada obtida do exsudado do caule da árvore possui propriedades emulsificantes, é um biopolímero anfifílico capaz de se adsorver na interface óleo-água e possibilitar a formação de uma emulsão estável. O processamento a alta pressão dinâmica (APD) é um método físico capaz de melhorar as propriedades emulsificantes (aumento de turbidez e potencial zeta em pH 3,4-3,7, redução de tamanho médio de partículas e índice de cremeação) da referida goma.

4.5. Referências

AMID, B. T.; MIRHOSSEINI, H. Optimization of aqueous extraction of gum from Durian (*Durio zibethinus*) seed: A potential, low cost source of hydrocolloid. **Food Chemistry**, v.132, p. 1258–1268, 2012.

AL-ASSAF, S.; SAKATA, M.; McKENNA, C.; AOKI, H.; PHILLIPS, G. O. Molecular associations in acacia gums. **Structural Chemistry**, v. 20, p. 325-336, 2009.

AOKI, H.; KATAYAMA, T.; OGASAWARA, T.; SASAKI, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. Characterization and properties Acacia senegal (L.) Willd. var. Senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™): Part 5. Factors affecting the emulsification of *Acacia senegal* and Acacia (sen) SUPER GUM™. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 353-358, 2007.

ARIYAPRAKAI, S.; LIMPACHOTI, T.; PRADIPASENA, P. Interfacial and emulsifying properties of sucrose ester in coconut milk emulsions in comparison with Tween. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 358-367, 2013.

DEMETRIADES, K.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of sodium dodecyl sulfate on the physico-chemical properties of whey protein-stabilized emulsions. **Colloids**

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 161, n. 3, p. 391-400, 2000.

DESRUMAUX, A.; MARCAND, J. Formation of sunflower oil emulsions stabilized by whey proteins with high-pressure homogenization (up to 350 MPa): effect of pressure on emulsion characteristics. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, p. 263–269, 2002.

DICKINSON, E.; GALAZKA, V. B. Bridging flocculation induced by competitive adsorption: implications for emulsion stability. **Journal of the Chemical Society**, v. 87, p. 963-969, 1991.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 25-39, 2003

DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1473-1482, 2009.

DONG, X.; ZHAO, M.; YANG, B.; YANG, X.; SHI, J.; JIANG, Y. Effect of high-pressure homogenization on the functional property of peanut protein. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 2191-2204, 2011.

FENORADOSOA, T. A.; LAROCHE, C.; DELATTRE, C.; DULONG, V.; LE CERF, D.; PICTON, L.; MICHAUD, P. Rheological behavior and non-enzymatic degradation of a sulfated galactan from *Halymenia durvillei* (halymeniales, rhodophyta). **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, p. 1303-1313, 2012.

FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; LEGRAND, J. Effect of ultra-high-pressure homogenisation on structure and on rheological properties of soy protein-stabilized emulsions. **Journal of Food Science: food engineering and physical properties**, v. 67, n. 9, p. 3388-3395, 2002a.

FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M. A. V.; LEGRAND, J. Degradation of methylcellulose during ultra-high pressure homogenisation. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 47-53, 2002b.

GAVLIGHI, H. A.; MEYER, A. S.; ZAIDEL, D. N. A.; MOHAMMADIFAR, M. A.; MIKKELSEN, J. D. Stabilization of emulsions by gum tragacanth (*Astragalus* spp.) correlates to the galacturonic acid content and methoxylation degree of the gum. **Food Hydrocolloids**, v. 31, p. 5-14, 2013.

GENOVESE, D. B.; LOZANO, J. E. The effect of hydrocolloids on the stability and viscosity of cloudy apple juices. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 1-7, 2001.

GIVEN JUNIOR, P. S. Encapsulation of flavors in emulsions for beverages. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 14, p. 43–47, 2009.

GULREZ, S. K. H.; SAPHWAN, A. A.; FANG, Y.; PHILLIPS, G. O.; GUNNING, A. P. Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1235-1243, 2012.

HARTE, F.; VENEGAS, R. A model for viscosity reduction in polysaccharides subjected to high-pressure homogenization. **Journal of Texture Studies**, v. 41, p. 49-61, 2010.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. **Food Hydrocolloids**, v.22, p. 119–1202, 2008.

JAFARI, S. M.; BEHESHTI, P.; ASSADPOOR, E. Rheological behavior and stability of D-limonene emulsions made by a novel hydrocolloid (Angum gum) compared with Arabic gum. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 1-8, 2012.

KASAAI, M. R.; CHARLET, G.; PAQUIN, P.; ARUL, J. Fragmentation of chitosan by microfluidization process. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 403-413, 2003.

KAUFMAN, V. R.; GARTI, N. Effect of cloudy agents on the stability and opacity of cloudy emulsions for soft drinks. **Food Technology**, v. 19, p. 255-261, 1984.

KIVELÄ, R.; PITKÄNEN, L.; LAINE, P.; ASEYEV, V.; SONTAG-STROHM, T. Influence of homogenization on the solution properties of oat β -glucan. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 611-618, 2010.

KLASSEN, D. R.; NICKERSON, M. T. Effect of pH on the formation of electrostatic complexes within admixtures of partially purified pea proteins (legumin and vicilin) and gum arabic polysaccharides. **Food Research International**, v. 46, p. 167-176, 2012.

KOLB, G.; VIARDOT, K.; WAGNER, G.; ULRICH, J. Evaluation of a new high-pressure dispersion unit (HPN) for emulsification. **Chemical Engineering and Technology**, v. 24, p. 293–296, 2001.

KOOCHEKI, A.; KADKHODAEI, R. Effect of Alyssum homolocarpum seed gum, Tween 80 and NaCl on droplets characteristics, flow properties and physical stability of ultrasonically prepared corn oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1149-1157, 2011.

LAGOUEYTE, N.; PAQUIN, P. Effects of microfluidization on the functional properties of xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 365-371, 1998.

LEATHERS, T. D.; NUNNALLY, M. S.; CÔTÉ, G. L. Modification of alternan by dextranase. **Biotechnology Letters**, v. 31, p. 289-293, 2009.

LIM, S. S.; BAIK, M. Y.; DECKER, E. A.; HENSON, L.; POPPLEWELL, M.; MCCLEMENTS, D. J.; CHOI, S. J. Stabilization of orange oil-in-water emulsions: a new role for ester gum as an Ostwald ripening inhibitor. **Food Chemistry**, v. 128, p. 1023-1028, 2011.

LIU, C. M.; ZHONG, J. Z.; LIU, W.; TU, Z. C.; WAN, J.; CAI, X. F.; SONG, X. Y. Relationship between functional properties and aggregation changes of whey

protein induced by high pressure microfluidization. **Journal of Food Science**, v. 76, p. E341-E347, 2011.

MARIE, P.; PERRIER-CORNET, J. M.; GERVAIS, P. Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 43–51, 2002.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practices and techniques**, Boca Raton: CRC Press, 2nd, 2005.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; AGHLARA, A.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S.; CHERN, B. H. Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 83-91, 2008.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; TAHERIAN, A. R.; BOO, H. C. Modeling the physicochemical properties of orange beverage emulsion as function of main emulsion components using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 512-520, 2009a.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S.; CHERN, B. H. Characterization of the influence of main emulsion components on the physicochemical properties of orange beverage emulsion using response surface methodology. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 271-280, 2009b.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. Influence of chemical extraction conditions on the physicochemical and functional properties of polysaccharide gum from durian (*Durio zibethinus*) seed. **Molecules**, v. 17, p. 6465-6480, 2012.

MODIG, G.; NILSSON, L.; BERGENSTAHL, B.; WAHLUND, K. G. Homogenization-induced degradation of hydrophobically modified starch determined by asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1087-1095, 2006.

MOHAN, S.; NARSIMHAN, G. Coalescence of protein-stabilized emulsions in a high-pressure homogenizer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 192, p. 1–15, 1997.

NAKAMURA, A.; YOSHIDA, R.; MAEDA, M.; CORREDIG, M. Soy soluble polysaccharide stabilization at oil-water interfaces. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 277–283, 2006

PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p.177–181, 1995.

PEARCE, K. N.; KINSELLA, J. E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, p. 716-723, 1978.

PERRIER-CORNET, J. M.; MARIE, P.; GERVAIS, P. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 211–217, 2005.

REZVANI, E.; SCHLEINING, G.; TAHERIAN, A. R. Assessment of physical and mechanical properties of orange oil-in-water beverage emulsions using response surface methodology. **LWT-Food Science and Technology**, v. 48, p. 82-88, 2012.

ROESCH, R. R.; CORREDIG, M. Texture and microstructure of emulsions prepared with soy protein concentrate by high pressure homogenization. **LWT-Food Science and Technology**, v. 36, p. 113–124, 2003.

SHEN, L.; TANG, C. H. Microfluidization as a potential technique to modify surface properties of soy protein isolate. **Food Research International**, v. 48, p. 108-118, 2012.

SILVESTRI, S.; GABRIELSON, G. Degradation of tragacanth by high shear and turbulent forces during microfluidization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 73, p. 163-169, 1991.

SKUPIEN, J. A.; BERGOLI, C. D.; POZZOBON, R. T.; BRANDÃO, L. Avaliação do pH de refrigerantes do tipo normal e light. **Saúde**, v. 35, p. 33-36, 2009.

TESCH, S.; GERHARDS, C.; SCHUBERT, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 167–174, 2002.

TORQUATO, D. S.; FERREIRA, M. L.; SÁ, G. C.; BRITO, E. S.; PINTO, G. A. S.; AZEVEDO, E. H. F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 20, p.505–507, 2004.

VILLAY, A.; DE FILIPPIS, F. L.; PICTON, L.; CERF, D. L.; VIAL, C.; MICHAUD, P. Comparison of polysaccharide degradations by dynamic high-pressure homogenization. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 278-286, 2012.

YADAV, M. P.; JOHNSTON, D. B.; HOTCHKISS JUNIOR, A. T.; HICKS, K. B. Corn fiber gum: a potential gum arabic replacer for beverage flavor emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1022-1030, 2007.

Conclusões Gerais

Com base nos resultados apresentados nos Capítulos 2, 3 e 4 pode-se concluir que:

- a concentração de exsudado bruto inicial (4 ou 10%) não influencia o rendimento final de goma purificada, mas reduz custos com processo e tratamento de resíduos nas condições de processo realizadas no presente estudo;
- a goma do cajueiro é um biopolímero anfifílico com ponto isoelétrico (PI) em torno de 3,2. Acima do PI apresenta carga negativa e a baixo carga positiva, o que sugere seu uso como agente emulsificante.
- em solução, a goma do cajueiro apresenta comportamento pseudoplástico e baixa viscosidade aparente mesmo em soluções com concentrações de até 20% de goma.
- a goma do cajueiro apresenta alta solubilidade em água, alta capacidade de absorção de água (CAA), baixa capacidade de absorção de óleo (CAO) e baixa viscosidade aparente quando comparada à goma arábica. A capacidade de absorção de água para a goma do cajueiro foi no mínimo 50% maior que a da goma arábica em todas as temperaturas avaliadas. Entretanto, a goma do cajueiro apresentou capacidade de absorção de óleo 35% menor. As solubilidades da goma arábica e goma do cajueiro são semelhantes; a goma do cajueiro apresenta menor viscosidade aparente que a goma arábica. A solubilidade da goma do cajueiro pode ser aumentada através do processo de APD dependendo da pressão e da

temperatura utilizadas. A APD aproxima mais a solução de goma do cajueiro ao comportamento de um fluido Newtoniano e reduz seu índice de consistência. Todos os resultados estão relacionado às gomas em seu pH natural de 4,5 para goma arábica e 4,6 para goma do cajueiro.

- o processo por alta pressão dinâmica (APD) reduz a viscosidade aparente, capacidade de absorção de água e capacidade de absorção de óleo da goma do cajueiro e essas reduções podem ser mais pronunciadas com o aumento da pressão de processo.
- O intervalo de pressão e processo de secagem responsáveis por promover resultados favoráveis à capacidade de absorção de água da goma foram 0 a 50 MPa (em comparação às pressões de homogeneização mais altas, 100 e 150 MPa) e liofilização (em comparação a secagem padrão em estufa a 50°C com circulação de ar).
- a goma do cajueiro purificada obtida do exsudado do caule da árvore possui propriedades emulsificantes (capacidade de se adsorver na interface óleo-água e permitir a formação de uma emulsão estável) e o processamento por alta pressão dinâmica (APD) é um método físico capaz de melhorar as propriedades emulsificantes da goma do cajueiro (aumento de turbidez e potencial zeta em pH 3,4-3,7, redução de tamanho médio de gotículas e índice de cremeação)
- a formulação da emulsão foi realizada somente com base no exemplo da goma arábica, que tem propriedades diferentes da goma do cajueiro (pontos isoelétricos 1,85 (encontrado na literatura) (Klassen e Nickerson,

2012) e 3,2, respectivamente). Dessa forma, as propriedades foram medidas fora da idealidade da goma do cajueiro (emulsões em pH 3,4-3,7) e acredita-se que a qualidade das emulsões poderiam ser bastante superiores quando corrigida a formulação.

Sugestões de trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos e discussões realizadas ao longo de todo o estudo, sugere-se como trabalhos futuros:

- submeter a goma do cajueiro a um processo de maturação, o mesmo utilizado para elevar o conteúdo de proteína arabinogalactana (fração possivelmente responsável pela capacidade emulsificante da goma) através de tratamento com aquecimento e umidade controlados;
- otimizar o processo de purificação através da investigação de outras variáveis de processo como diferentes concentrações de exsudado bruto, temperatura e concentrações de etanol na etapa de precipitação;
- investigar a redução ou não de peso molecular da goma do cajueiro submetida ao processo por APD através de ensaios mais específicos como cromatografia de exclusão de tamanho;
- avaliar as propriedades emulsificantes da goma do cajueiro em outros pHs (mais distantes do seu ponto isoelétrico);
- estudar o efeito de um espessante na estabilidade da emulsão com goma do cajueiro;
- investigar o efeito da pressão de homogeneização e do número de passagens nas propriedades emulsificantes da goma do cajueiro;
- avaliar a estabilidade de emulsões com goma do cajueiro em condições adversas (pH, força iônica e temperatura);
- avaliar o efeito da APD nas propriedades encapsulantes da goma do cajueiro.