



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
Instituto de Ciências Biológicas



Extração, Caracterização e Modificação Química da Goma da *Anadenanthera macrocarpa*

Maria Carolina Bezerra Di Medeiros Leal

Goiânia
2014

Maria Carolina Bezerra Di Medeiros Leal

Extração, Caracterização e Modificação Química da Goma da *Anadenanthera macrocarpa*

Orientadora: Kátia Flávia Fernandes

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Mestrado em Biologia da Universidade Federal de Goiás, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Biologia.

Goiânia

2014

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

Tabela 1. Temperatura e porcentagem de perda de massa dos polissacarídeos
Figura 1. Mapa de Biomas do Brasil.....
Figura 2. Exsudatos gomosos de Angico.....
Figura 3. Esquema representando a carboximetilação de goma de cajueiro.
Figura 4. Esquema representando a acetilação de celulose.
Figura 5. Esquema representando a acetilação de um monossacarídeo aminado.
Figura 6. Anteparo preparado com cola de (a) Pegico e (b)Pegico _{ac}
Figura 7. Tiras de papel unidas pela cola do Pegico _{ac}
Figura 8. Blocos de acrílico usados no “Tensile Bond Test”.
Figura 9. Texturômetro (Lloyd TA1 Texture Analysis Machine, Florida, EUA).
Figura 10. Polissacarídeos extraídos de goma de Angico.
Figura 11. Curvas dos termogramas do Pegico (vermelho) e Pegico _{ac} (azul).
Figura 12. Potencial zeta do Pegico titulado com (a) ácido clorídrico e (b) ácido acético.
Figura 13. Espectros de Infravermelho do Pegico (linha vermelha) e do Pegico _{ac} (linha preta).
Figura 14. Difratoograma de Raio-X do (a) Pegico e do (b) Pegico _{ac}
Figura 15. Testes de (a) poder de intumescimento e (b) solubilidade dos polissacarídeos.
Figura 16. Curvas típicas de (a) “Peeling Test” 180° e (b) “T-peel Test”.
Figura 17. Curva típica de “Tensile Bond Test”.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi extrair polissacarídeos de angico (*Anadenathera macrocarpa*), modifica-los quimicamente através de um tratamento de acetilação e avaliar seu potencial biotecnológico. As gomas naturalmente possuem propriedade adesiva. Lançando mão deste conhecimento este trabalho investigou se as modificações químicas realizadas no polissacarídeo proporcionou uma melhora nessa propriedade. A acetilação do polissacarídeo de angico ocorreu em condições brandas, utilizando ácido acético. A ocorrência da modificação química foi observada na mudança do perfil da curva de potencial zeta e deslocamento do ponto isoelétrico, assim como pelo surgimento de um pico na região de 1542 cm^{-1} no espectro de infravermelho e alteração da cristalinidade que pôde ser observada através da análise de difração de Raio-X, onde apareceram picos em 2θ $14,9^\circ$, $16,8^\circ$, $17,8^\circ$ e $22,5^\circ$. Além disso houve uma melhora na estabilidade térmica do polissacarídeo modificado em relação ao polissacarídeo não modificado. A acetilação alterou algumas propriedades funcionais do Pegico_{ac} que apresentou um aumento no poder de intumescimento e uma diminuição da sua solubilidade em água, bem como um aumento no seu poder de adesão, caracterizada através de testes que avaliam a força de adesão de colas. Os testes “Peeling Test 180°”, “T-peel Test” e “Tensile Bond Test” produziram curvas características e mostraram que a cola de Pegico_{ac} apresentou melhor desempenho do que a cola de Pegico. A força de adesão aumentou de $0,205 \pm 0,12$ para $0,288 \pm 0,09\text{ N mm}^{-1}$ no “Peeling Test 180°”; de $0,044 \pm 0,02$ para $0,088 \pm 0,02\text{ N mm}^{-1}$ no teste “T-peel” e $0,088 \pm 0,02$ para $0,133 \pm 0,01\text{ N mm}^{-2}$ no teste de “Tensile Bond”.

Palavras-chave: acetilação; gomas; adesividade ; peeling test ; polissacarídeo

ABSTRACT

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO
1.1	GOMAS
1.2	GOMAS DE ANGICO (<i>Anadenathera macrocarpa</i>).....
1.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLISSACARÍDEOS
1.4	PROPRIEDADES ADESIVAS DAS GOMAS.....
2	JUSTIFICATIVA
3	OBJETIVOS
3.1	OBJETIVO GERAL.....
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....
4	MATERIAIS E MÉTODOS
4.1	COLETA E IDENTIFICAÇÃO
4.2	EXTRAÇÃO DE PEGICO
4.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO PEGICO E PEGICO _{AC}
4.4.1	Análise Termogravimétrica
4.4.2	Análise Composicional (CHNS)
4.4.3	Infravermelho
4.4.4	Análise de Difração de Raio-X
4.4.5	Potencial Zeta
4.4.6	Solubilidade e Intumescimento
4.5	TESTES DE ADESIVIDADE.....
4.5.1	Formulação das colas de Pegico e Pegico_{ac}
4.5.2	Preparo das amostras
4.5.3	Preparo dos anteparos para execução dos testes de adesividade
4.5.4	Testes de Força de Adesão
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
5.2	ANÁLISE COMPOSICIONAL (CHNS).....
5.3	POTENCIAL ZETA
5.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....
5.6	SOLUBILIDADE E PODER DE INTUMESCIMENTO
5.7	TESTES DE ADESIVIDADE.....

6	CONCLUSÃO
---	------------------------

7	PERSPECTIVAS
---	---------------------------

	REFERÊNCIAS
--	--------------------------

ANEXO A – “Acetylation of polysaccharide from *Anadenanthera macrocarpa* exudate and its application as adhesive”. Artigo submetido à revista Carbohydrate Polymers.....

ANEXO B – “PVA-Polysaccharides blended films - mechanical properties”. Artigo publicado na revista Journal of Materials

ANEXO C – Produção científica durante o mestrado (2012-2014).....

1 INTRODUÇÃO

1.1 GOMAS

O Brasil possui uma grande biodiversidade em toda sua extensão territorial. No que se refere à flora, estima-se que em solo brasileiro existam cerca 55 milhões de espécies vegetais, o que representa 20% do total mundial de espécies conhecidas. Um grande desafio da ciência e da sociedade moderna é explorar esse patrimônio químico e biológico de forma sustentável [1].

É imensurável o valor econômico da biodiversidade brasileira. Explorar essa riqueza preservando o meio ambiente e garantindo o crescimento econômico é bastante desafiador [1]. Diversos setores da indústria exploram os potenciais das substâncias que podem ser extraídas da natureza, especialmente aquelas oriundas da flora. As indústrias farmacêuticas, de alimentos, detergentes, têxteis, de adesivos, papéis são exemplos da diversidade de aplicações que esses materiais podem ter [2].

O Cerrado ocupa 23,9% do território brasileiro, representando o segundo maior bioma nacional (Figura 1). A heterogeneidade de ecossistemas do Bioma Cerrado abriga uma enorme biodiversidade. Essa biodiversidade representa uma grande riqueza em potencial, e dessa forma, o Cerrado representa uma oportunidade para investimentos no seu desenvolvimento sustentável [3, 4].

Dentre as moléculas que podem ser extraídas da biota, particularmente da flora, os polissacarídeos de alto peso molecular são moléculas bastante interessantes, em virtude da diversidade de aplicações que estas biomoléculas apresentam. Genericamente as gomas podem ser definidas como substâncias poliméricas com grande potencial de formar

soluções, dispersões com alto grau de viscosidade ou até mesmo géis. Os hidrocarbonetos e os polissacarídeos de alto peso molecular e seus derivados incluem-se nesta definição.



Figura 1. Mapa de Biomas do Brasil (Fonte: IBGE)

As indústrias utilizam as gomas como agentes espessantes, gelificantes, emulsificantes, floculantes, clarificantes, encapsuladores e auxiliares no controle do teor calórico de formulações. São empregadas também como adesivos, inibidores de cristalização, protetores coloidais, formadores de filme, estabilizadores de espuma e de suspensões [2]. Um dos ramos industriais em que as gomas apresentam maior utilização é na indústria de alimentos, onde são usadas como estabilizador para alimentos congelados, para evitarem a cristalização do açúcar em alimentos com elevado teor desse composto, como um fixador de sabor, e em produtos dietético, em função de sua baixa digestibilidade e baixo poder calórico. As gomas são adicionadas à cerveja como estabilizante de espuma e agente de turvação [5-7].

Outras utilizações incluem os usos na indústria farmacêutica como estabilizadores de emulsão, aglutinantes de comprimidos e agentes emolientes, bem como na indústria química como adesivo, agente de suspensão em tintas e como um agente de colagem para determinados tecidos na indústria têxtil [5-7].

Dados da balança comercial de 2013 revelaram que o balanço é desfavorável para a economia brasileira no que se refere à importação/exportação de gomas. O Brasil importou da União Europeia e dos países que compõe o BRICS cerca de 3.300 toneladas de goma arábica e 2.500 toneladas de outras gomas. Este volume de importação foi contrabalançado pela exportação de apenas 5 toneladas de goma arábica para os países da América do Sul e aproximadamente 5 toneladas de outras gomas para União Europeia [8].

Pode-se observar a partir dessa amostra de dados, a importância de se explorar o potencial que a rica biodiversidade do Brasil oferece. Espécies tipicamente brasileiras, tais como cajueiro (*Anacardium occidentale*), angico (*Anadenanthera macrocarpa*), timbaúba (*Enterolobium contortisiliquum*), faveiro (*Albizia lebbbeck*), siriguela (*Spondia purpurea*) e chichá (*Sterculia striata*), produzem exsudados gomosos que vêm sendo estudados e apresentam grande potencial para serem comercializados e assim contribuir economicamente para a balança comercial do Brasil [1]. A ciência tem muito a contribuir para esse desenvolvimento. A biotecnologia em sua interface entre a biologia, a química e a engenharia de processos pode oferecer ferramentas extremamente poderosas para identificar e desenvolver novos materiais a partir da imensa biblioteca de substâncias disponíveis na natureza.

1.2 ASPECTOS MOLECULARES DAS GOMAS

Os polissacarídeos gomosos são matéria prima abundante para os mais diversos processos industriais e tem sido alvo de intensos estudos em função da sua sustentabilidade, biodegradabilidade e biossegurança.

Exsudados gomosos de plantas são heterogêneos em sua composição, sendo heteropolissacarídeos cuja hidrólise resulta em unidades de açúcares simples tais como arabinose, galactose, glicose, manose, xilose, ácidos hexurônicos em forma de sal, derivados o-metilados ou ainda derivados aminados de monossacarídeos. De modo geral os polissacarídeos gomosos possuem cadeias extensas e muito ramificadas [9]. No estágio inicial da exsudação, o material tem aparência de um líquido viscoso, que posteriormente sofre desidratação convertendo-se em nódulos rígidos. Além deste exsudato, várias partes das plantas possuem células contendo gomas, mucilagem e fibras, como por exemplo, as paredes celulares dos troncos das árvores, sementes, tubérculos e raízes [2].

Em presença de água, as gomas formam redes moleculares tridimensionais interconectadas designadas genericamente como géis. A força dos géis depende intrinsecamente da estrutura e concentração da goma, embora seja também influenciada por fatores tais como força iônica, pH e temperatura da formulação. As características químicas e estruturais das gomas irão, portanto, determinar as propriedades dos géis e suas aplicações, uma vez que tais características irão determinar a viscosidade, poder de inchamento, capacidade emulsificante, solubilidade, adesividade, entre outras [9, 10].

As unidades estruturais e suas contribuições para a formação polimérica das gomas determinam o perfil físico-químico e as características moleculares desses polissacarídeos. As gomas karaya (*Sterculia sp.*) e tragacanto (*Astragalus sp.*), por exemplo, apresentam viscosidade elevada e baixa solubilidade, são gomas com alto poder de intumescimento e por sua vez possuem grande capacidade de absorção de água. A goma karaya é um

polissacarídeo parcialmente acetilado, com estrutura ramificada e de massa molecular elevada. Já a goma tragacanto é constituída por um polissacarídeo complexo de grande heterogeneidade e bastante ramificada, características que lhe conferem alta viscosidade intrínseca [11].

Uma das gomas que apresenta maior número de aplicações industriais é a goma arábica (*Acacia senegal* ou *Acacia seyal*). Esta goma apresenta menor viscosidade quando comparada com outras gomas e tem comportamento de fluido Newtoniano em concentrações menores que 40%. Acima desse percentual apresenta propriedade pseudoplástica, em que sua viscosidade decresce à medida que há o aumento da taxa de cisalhamento [12]. Alguns exemplos de polissacarídeos com estruturas semelhantes à goma arábica são os de angico branco (*Anadenanthera colubrina*), o de caju (*Anacardium occidentale*), de algaroba (*Prosopis spp.*), faveiro (*Albizia lebeck*), e as gomas de seriguela (*Purpurea spondias*) [13].

O Angico é uma espécie arbórea com até 20 metros de altura muito abundante no cerrado. As variações de espécies mais conhecidas são a *Anadenanthera macrocarpa* (angico vermelho) e *Anadenanthera columbrina* (angico branco) *Anadenanthera peregrina* var. *falcata* (angico preto). Similar ao que ocorre com outras espécies arbóreas, a árvore de angico quando injuriada seja mecanicamente ou por invasão microbiológica reage à invasão produzindo uma goma que é exsudada a fim de corrigir e minimizar os efeitos dessas injúrias [14]. Em função da maior distribuição territorial da espécie *Anadenanthera columbrina* (angico branco), vários trabalhos tem sido publicados relatando sobre a composição química, elucidação da estrutura, modificação química e aplicações da goma de angico branco (REF)

Por outro lado, pouco se sabe sobre a goma de *Anadenanthera macrocarpa* (angico vermelho), possivelmente devido à restrição territorial desta espécie que é mais abundante

no cerrado. A goma de angico vermelho é o produto da exsudação das células contidas no tronco da árvore, podendo ocorrer espontaneamente ou através de incisões (Figura 2). Dados da literatura revelam que a goma de angico vermelho tem em sua composição 67,8% de arabinose, 24 % de galactose, 2,0% de ramnose e 5,9% de ácido glucurônico, e aproximadamente 5,8 % de proteína. Dados revelam ainda que as moléculas de polissacarídeos da goma de angico apresentam alto grau de ramificação [15].



Figura 2. Exsudatos gomosos de Angico.

Embora já se tenha conhecimento de algumas características da goma de angico, há pouca informação sobre a estrutura química e sobre as propriedades físicas e funcionais desta goma. Sabe-se que, similar ao que acontece com a goma arábica, a goma de angico é considerada pouco viscosa quando comparada a algumas gomas de igual massa molecular [16].

A formulação de um material a partir de polissacarídeos gomosos depende de um estudo das propriedades químicas, físico-químicas e estruturais dos polissacarídeos que a constituem [2]. Assim, o estudo mais aprofundado das características da goma de angico é

extremamente importante, uma vez que as propriedades funcionais determinarão as possíveis aplicações bem como as possíveis modificações químicas a serem feitas neste material.

1.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLISSACARÍDEOS GOMOSOS

Apesar das características atraentes das gomas para aplicações industriais, existem alguns problemas associados com o uso destes polissacarídeos *in natura*. Estes incluem variação na taxa de hidratação, solubilidade dependente do pH, perda da viscosidade durante o armazenamento. A modificação química das gomas além de minimizar estes inconvenientes, também possibilita melhorar uma propriedade em particular e introduzir uma nova aplicação [9, 10].

Existem inúmeros trabalhos na literatura relatando procedimentos de modificação química de polissacarídeos. Dentre estes os mais frequentemente empregados são a carboximetilação, a ligação cruzada, a ligação covalente com unidades de açúcar e unidades protéicas e a acetilação [15, 17-20].

A carboximetilação das gomas é uma das estratégias mais utilizadas de modificação química para funcionalização desses polímeros naturais (Figura 3). Frequentemente o método utilizado para carboximetilar os polissacarídeos descreve o uso de base forte, normalmente o hidróxido de sódio concentrado, associado com o ácido monocloroacético seguida por neutralização do sistema com ácido clorídrico [21].

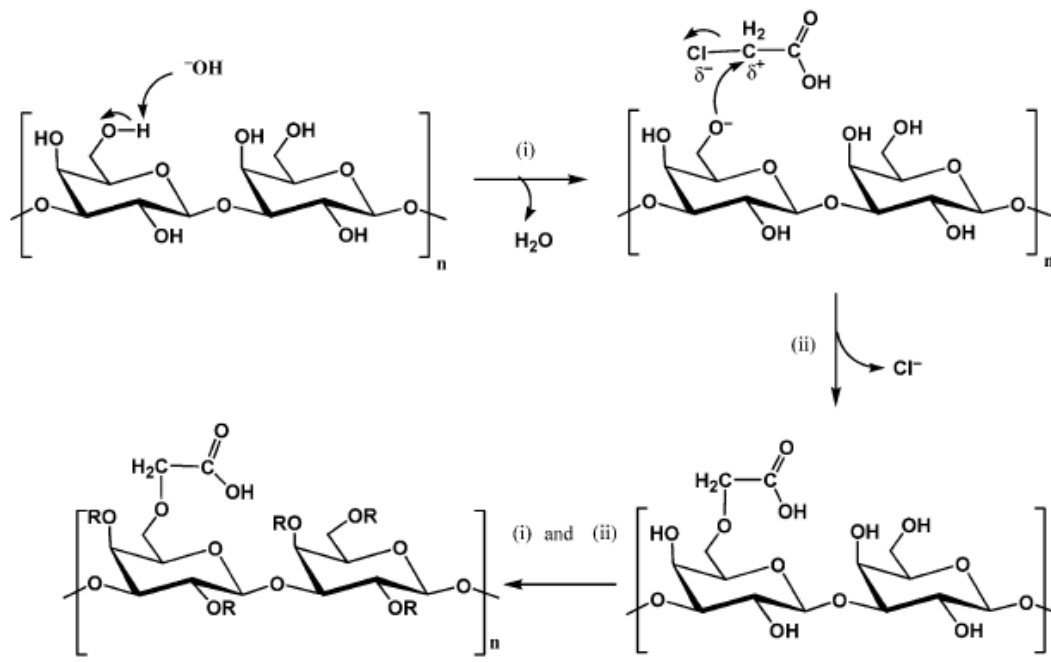


Figura 3. Esquema representando a carboximetilação de goma de cajueiro. (Fonte: Durcilene ref 21).

Oliveira et al. [17] realizaram em seus estudos a carboximetilação da goma de angico vermelho (Oliveira et al 2007) com o intuito de ampliar as aplicações desta goma em formulações que necessitassem de polieletrólitos como agentes de adsorção. Outros exemplos de carboximetilação de gomas são os estudos de Kumar e Ahuja [19] que utilizaram a carboximetilação da goma Condagoku coletada da árvore *Cochlospermum gossypium* com o objetivo de reduzir a viscosidade, melhorar a propriedade muco adesiva e seu comportamento de gelificação iônica [19].

A ligação cruzada ou reticulação também é uma estratégia interessante para modificação química das gomas. Um exemplo interessante é realização de ligações cruzadas de monômeros com polissacarídeos produzindo géis reticulados. Esses géis são sintetizados através da polimerização de radicais de baixo peso molecular, monômeros ou homopolímeros ou ainda polímeros ramificados na presença de um agente de reticulação.

Oliveira et al (2009) utilizaram esta técnica para produzir nanoesferas de goma de angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*) associada com quitosana para torná-la mais útil para aplicações industriais que envolviam a capacidade de adsorção, principalmente de metais pesados. Em outro trabalho Oliveira et al [15] sintetizaram nanopartículas utilizando a goma de angico carboximetilada com finalidade de utilização em sistemas de liberação controlada de drogas [15, 17]. Outros exemplos do emprego de reticulação para modificação química de gomas são os trabalhos de Singh e Sharma [20] que produziram um gel reticulado modificando a goma *Sterculia sp.* com ácido metacrílico, utilizando N, N'-metilenobisacrilamida como agente reticulador e persulfato de amônio como iniciador, com a finalidade de utilizar esse material como dispositivo de liberação de drogas [20].

A ligação covalente com açúcares e proteínas tem sido utilizada frequentemente para alterar as propriedades de superfície de polissacarídeos. A maioria dos polissacarídeos empregados como modificadores de texturas são polímeros hidrofílicos e com superfície pouco ativa. As suas atuações como estabilizadores de emulsão se dão através do aprisionamento de moléculas de água em sua rede estrutural, promovendo a modificações na viscosidade e na tensão de escoamento.

Para obtenção de melhor eficiência na modificação química por ligação covalente para ampliar atividade da superfície dos polissacarídeos, tem sido relatado que os polissacarídeos podem ser enriquecidos com açúcares que contêm grupos hidrofóbicos como grupamentos metil, acetil entre outros [18]. Além dessas unidades de açúcar, também há relatos de inserção de unidades protéicas e estas moléculas podem ser ligadas covalentemente ou por adsorção à estrutura polissacarídica. Essas modificações químicas são muito interessantes porque tornam essas gomas materiais verdadeiramente emulsificantes em virtude maior capacidade de multifuncional de interação com moléculas

hidrofóbicas e com a água. Assim elas combinam as propriedades emulsificantes e sua alta capacidade espessante [18].

A acetilação é o processo de introdução de um grupo acetila (CH_3COO) no composto, especificamente, a substituição de um grupo acetila por um átomo ativo de hidrogênio. A acetilação é comumente conduzida por tratamento da molécula alvo com anidrido acético e ácido acético, na presença de um catalisador. Entre as diferentes possibilidades existentes para as reações de esterificação, as de acetilação apresentam grandes vantagens em termos de custo e eficiência e têm sido extensivamente usadas no tratamento de materiais de natureza polissacarídica como, por exemplo, madeiras [22].

A acetilação é comumente empregada para controlar a solubilidade de polissacarídeos, uma vez que esta modificação altera a hidrofobicidade e as propriedades físicas das gomas, tais como a absorção de água o poder de intumescimento/inchamento [23]. A introdução do grupo *O*-acetil, ou ainda *N*-acetil (Figura 4) na unidade monossacarídica resulta numa alteração das propriedades hidrofílicas, uma vez que reduz a disponibilidade de grupamentos hidrofílicos livres, tais como grupos hidroxilas ou amino e, portanto, modifica a interação do polissacarídeo com a água [24].

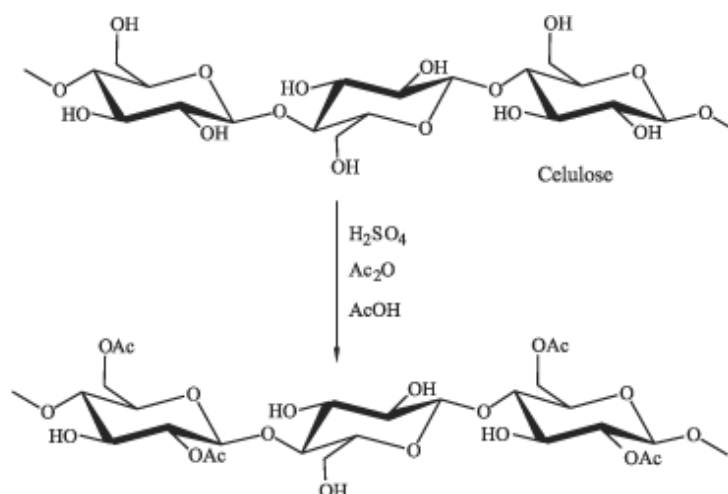


Figura 4. Esquema representando a acetilação de celulose.

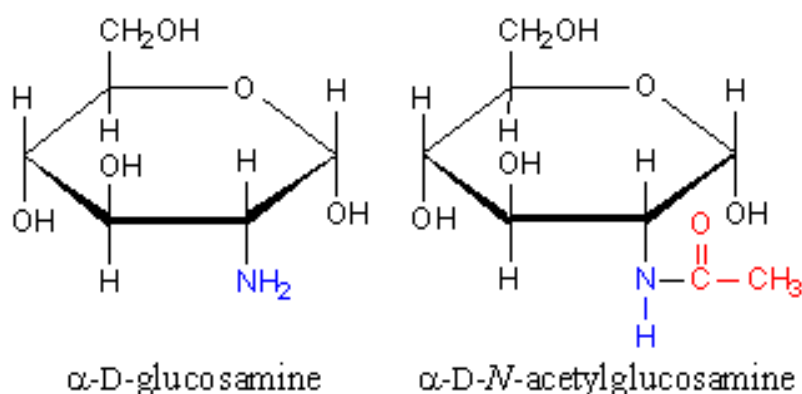


Figura 5. Esquema representando a acetilação de um monossacarídeo aminado.

Gröndahl et al. [25] e Fundador et al. [26], realizaram em seus trabalhos a acetilação de xilanas, com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica e alterar algumas propriedades físico-químicas destes polissacarídeos. Ambos obtiveram sucesso e após o tratamento químico os polissacarídeos acetilados apresentaram maior estabilidade térmica, baixa solubilidade em água e maior solubilidade em solventes apróticos. A acetilação tornou o material mais termoprocessável e, portanto, passível de ser usado na produção de filmes que demandam temperaturas mais elevadas.

1.4 PROPRIEDADES ADESIVAS DAS GOMAS

A bioadesão pode ser definida como o estado no qual dois materiais, sendo pelo menos um de natureza biológica, ficam aderidos longos períodos por forças interfaciais [7]. As propriedades adesivas de várias gomas são conhecidas e utilizadas há séculos, desde o Egito antigo. A palavra "goma" foi previamente definida como substância pegajosa com base no termo egípcio "qemai" ou "kami", referindo-se ao exsudato da planta de *Acanthus sp.* e sua capacidade adesiva [27].

As colas produzidas com gomas apresentam características diferenciadas em relação à maioria das colas orgânicas tradicionais, em função de sua natureza hidrofílica, sua não toxicidade, as diferentes viscosidades, pesos moleculares de seus constituintes poliméricos e concentração necessária para produzir adesão. As gomas, especialmente quando formuladas como hidrocolóides e géis, apresentam característica de molhabilidade o que aumenta sua penetração em substratos porosos, proporcionando boa adesividade. Além disso, a eficiência de adesão das colas, bem como sua durabilidade está intimamente relacionada com as suas características de resistência à água [28].

Modificações químicas de gomas têm sido utilizadas para o desenvolvimento de hidrocolóides semi-sintéticos derivados de gomas que apresentam melhora nas suas propriedades, ampliado sua utilização em produtos como papel, madeira, têxteis, couro, alimentos, cosméticos e medicamentos. Além disso, a bioadesividade das gomas tem sido muito explorada na medicina, em sistemas de liberação controlada de drogas e em cosméticos [29].

Nos últimos anos o mercado mundial de produtos industrializados tem mostrado uma necessidade crescente de matéria-prima renovável para uma variedade de aplicações, tais como embalagens descartáveis, produtos químicos de papel, espessantes, emulsificantes, absorventes e adesivos [25]. Para atender a esta demanda, muitos estudos tem sido conduzidos no sentido de se conhecer melhor matérias primas ainda não exploradas, oriundas da diversidade vegetal dos diferentes biomas terrestres. Neste contexto, as gomas tem recebido grande atenção em função da versatilidade de manuseio e diversidade de aplicações que estes materiais apresentam. No entanto, para desenvolver um novo material ou propor a inserção de um novo componente em uma nova formulação é necessário se ter um conhecimento aprofundado acerca de suas propriedades e características. Somente após deter o conhecimento das propriedades de um material é

que se torna possível propor aplicações ou ainda modificações que permitam sua inclusão em formulações industriais.

2 JUSTIFICATIVA

O Laboratório de Química de Proteínas possui ampla experiência na avaliação do potencial biotecnológico de plantas do cerrado. Pesquisas voltadas para caracterização e desenvolvimento de biomaterias a base de polissacarídeos oriundos de exsudatos gomosos, tem sido conduzidos neste laboratório, com trabalhos recentes publicados em revistas internacionais [30-33].

O angico vermelho é uma planta natural do cerrado que produz uma goma constituída por polissacarídeo ainda pouco estudado. Conhecer a goma de angico e sua composição química pode apontar aplicações para este material que resultarão na agregação de valor a esta espécie nativa e, portanto, despertar o interesse não apenas na sua preservação como também na sua exploração sustentável.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o potencial biotecnológico dos polissacarídeos do exsudato de *Anadenanthera columbrina*.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Extrair, caracterizar e propor modificação química dos polissacarídeos presentes na goma de angico visando a produção de material adesivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA E IDENTIFICAÇÃO

Amostras de goma bruta de *Anadenathera macrocarpa* foram coletadas do tronco de árvores (Angico Vermelho), no município de Silvânia localizada no Estado de Goiás-BR. A identificação da espécie foi realizada pelo Professor Dr. Marcos José da Silva, e uma exsicata de nº 440033 foi devidamente depositada no Herbário da Universidade Federal de Goiás.

4.2 EXTRAÇÃO DE PEGICO

Grumos da goma *in natura* foram triturados em moinho e posteriormente imersos em água destilada, na proporção de 20% (p/v). A mistura foi submetida a agitação, à temperatura ambiente, por um período de 24 horas ou até total solubilização do material. A suspensão foi filtrada para remover os fragmentos de casca e impurezas e, em seguida realizou-se a precipitação do polissacarídeo por adição de etanol absoluto, na proporção

1:3 (v/v), seguida por centrifugação durante 15 min, aproximadamente 9600 g. O polissacarídeo precipitado (Pegico) foi lavado com etanol e seco à temperatura ambiente.

4.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

A acetilação do Pegico foi conduzida como segue: a uma suspensão de Pegico foi adicionado etanol e em seguida, ácido acético glacial até atingir pH 4.0. A suspensão foi armazenada a 4 °C durante a noite. O precipitado de Pegico acetilado (Pegico_{ac}) foi separado por centrifugação, lavado com etanol e secado à temperatura ambiente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PEGICO E PEGICO_{AC}

4.4.1 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA), do Pegico e Pegico_{ac} foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico TA Instruments (DST 2960), com razão de aquecimento de 10 °C/min.

4.4.2 Análise composicional (CHNS)

A composição química do Pegico e Pegico_{ac} foi determinada utilizando analisador elementar Elementar Vario EL III Carlo-Elba (modelo 1108), para os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

4.4.3 Infravermelho

As frações de Pegico e Pegico_{ac} foram caracterizadas através de análises de infravermelho em um espectrômetro (IV - PerkinElmer Spectrum 400). As amostras na forma de pastilhas de KBr foram submetidas a no mínimo 12 varreduras para aquisição dos espectros.

4.4.4 Análise de Difração de Raio-X

A análise de raios-X das amostras de Pegico e Pegico_{ac} foram realizadas em um Difratorômetro de Raio-X Shimadzu (modelo XRD-6000), operando sob as seguintes condições: tubo de radiação Cu Ka, 40 kV e 100 mA, varredura variando de 10-80. Para evitar a interferência de umidade relativa, as amostras foram secas durante 24 horas e colocada em um dessecador até utilização.

4.4.5 Potencial Zeta

Os valores de pontencial zeta foram calculados a partir de medidas de mobilidade eletroforética. Utilizou-se o equipamento Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments. Uma alíquota da solução hidroalcolica de Pegico (amostra 1) foi titulada com uma 0,1 mol.L⁻¹ HCl e outra alíquota de solução hidroalcoólica de Pegico (amostra 2) foi titulada com ácido acético 0,5 mol.L⁻¹. O pH das amostras foram ajustados com soluções 0,05 mol.L⁻¹ de HCl ou NaOH para amostra 1 e com 0,05 mol.L⁻¹ de ácido acético e NaOH para amostra 2. O potencial zeta foi calculado empregando-se a equação de Henry [34]:

$$\zeta = \frac{U_E 3\eta}{2\varepsilon_d f(ka)}$$

Onde, ζ é o potencial zeta, U_E é a mobilidade eletroforética, η é a viscosidade do dispersante, ε_d é a constante dielétrica do dispersante e $f(ka)$ é a função de Henry, sendo utilizado o valor de 1,5 proporcionado pela aproximação de Smoluchowski.

4.4.6 Solubilidade e Intumescimento

A solubilidade e poder de inchamento dos polissacarídeos foram determinadas a 60, 70, 80 e 90 ° C, como descrito por Leach et al [35]. A determinação da solubilidade foi efetuada pela adição de 1 g de polissacarídeo e 50 ml de água destilada à tubos previamente pesados. A suspensão foi aquecida em banho-maria durante 30 minutos, centrifugada a 5000 g durante 10 min, e o sobrenadante foi recolhido, seco em estufa de circulação forçada (50 °C), até peso constante.

A porcentagem de solubilidade foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Solubilidade} = \frac{\text{Massa de polissacarídeo solubilizado}}{\text{Massa inicial de polissacarídeo}} \times 100\%$$

Para determinar o poder de inchamento, os tubos que continham o Pegico e Pegico_{ac} intumescidos foram pesados e a taxa de intumescimento foi calculada como se segue:

$$\text{Poder de Intumescimento} = \frac{\text{Massa final de polissacarídeo intumescido}}{\text{Massa inicial de polissacarídeo}}$$

4.5 TESTES DE ADESIVIDADE

4.5.1 Formulação das colas de Pegico e Pegico_{ac}

Para o preparo das colas foram pesados 2 g de Pegico em pó. A um bécker foram adicionados 10 mL de água destilada, o pó do polissacarídeo foi adicionado lentamente e em pequenas porções ao bécker, com o sistema sob agitação. A mistura foi mantida sob agitação até que a cola apresentasse características uniformes. O mesmo procedimento foi realizado para o Pegico_{ac}.

4.5.2 Preparo das amostras

Em todos os procedimentos de colagem, 200 µL de cola de ambos polissacarídeos foram pipetadas e cuidadosamente espalhadas de forma homogênea em seus devidos anteparos. Após a colagem, um peso de 5 Kg foi colocado em cima dos anteparos durante 1 min, garantindo que os excessos de cola fossem retirados através do extravasamento e desta maneira uniformizando a espessura da cola. Nos anteparos construídos para o “Tensile Bond Test”, após a colagem, as espécies foram pressionadas por 1 min uma contra a outra. Em todas as experiências as amostras coladas foram deixadas secar durante 24 h sob condições ambiente (25 °C) antes de executar os testes.

4.5.3 Preparo dos anteparos para execução dos testes de adesividade

“Peeling Test” 180 °: a um anteparo de policloreto de vinila (PVC) foram coladas tiras de papel de 10 x 3 cm usando cola Tek bond 793[®]. A estas foram coladas tiras de papel kraft de 5 x 2 cm usando cola de Pegico e Pegico_{ac} (Figura 6).

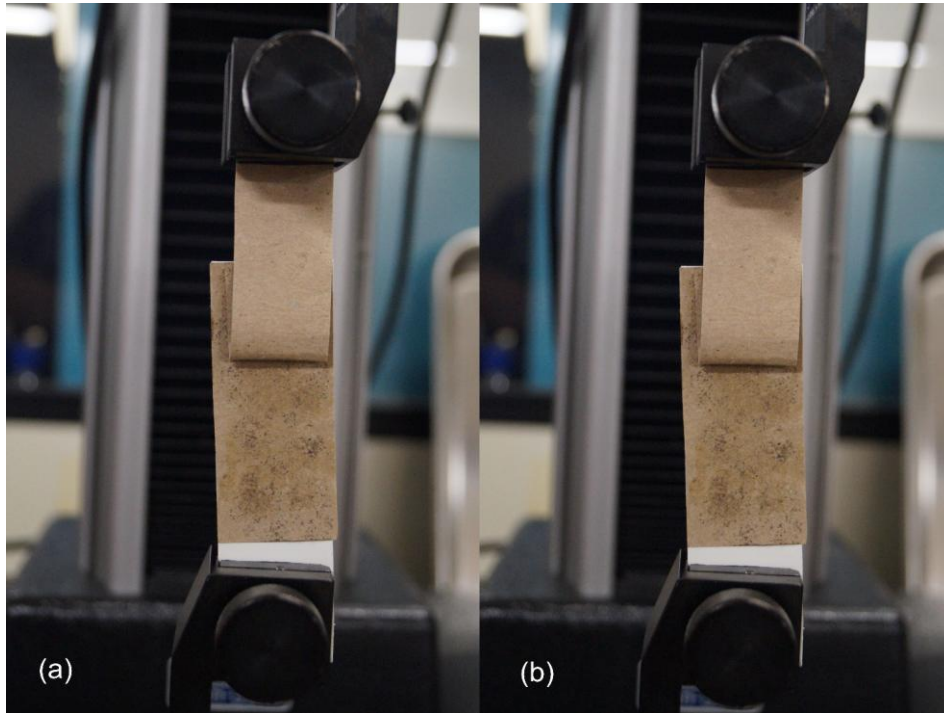


Figura 6. Anteparo preparado com cola de (a) Pegico e (b) Pegico_{ac}.

“**T-peel test**”: duas tiras de papel Kraf de 7 x 2 cm foram coladas uma à outra deixando uma margem de 3 cm em uma das extremidades para encaixe nas garras do equipamento (Figura 7).

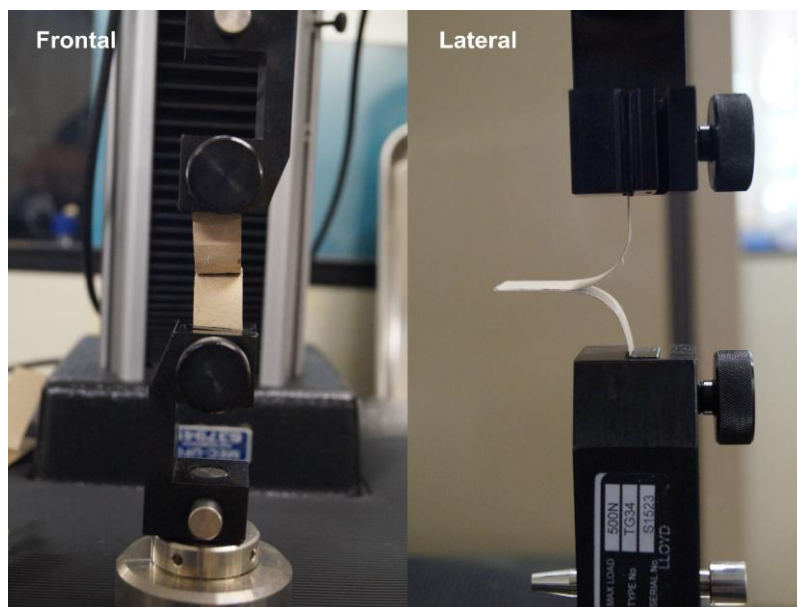


Figura 7. Tiras de papel unidas pela cola do Pegico_{ac}.

“Tensile Bond Tests”: para a realização deste teste foram projetados acessórios em material acrílico, medindo 2 x 2 cm de área de superfície de contato (Figura 8). Folhas de papel Kraft foram coladas à superfície dos blocos de acrílico com a cola Tek bond 793[®] para atuar como substrato para a cola dos polissacarídeos. O alinhamento axial dos blocos foi cuidadosamente executado resultando em uma posição pronta para o teste.

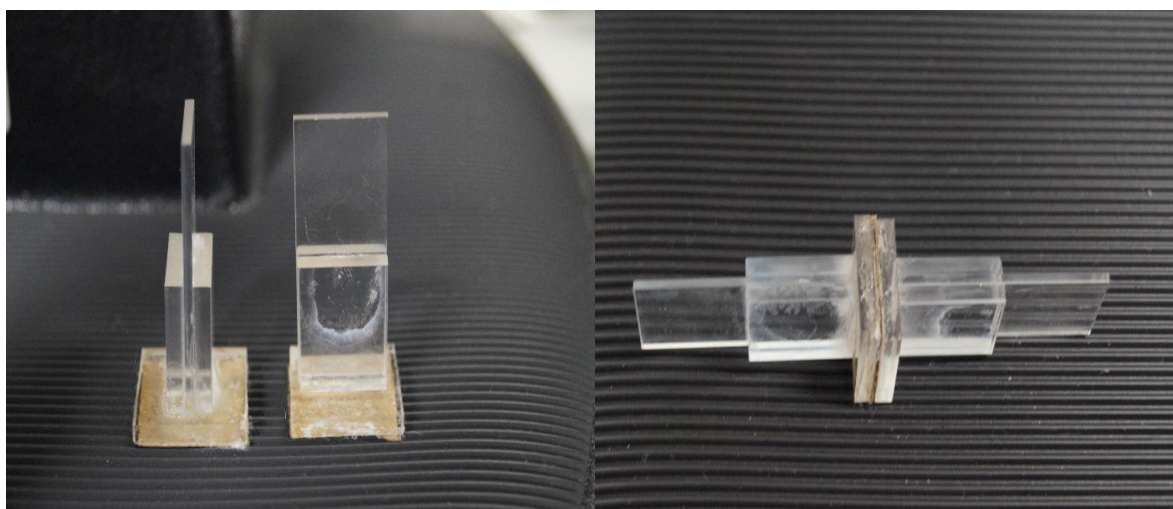


Figura 8. Blocos de acrílico usados no “Tensile Bond Test”.

4.5.4 Testes de Força de Adesão

As forças de adesão foram determinadas utilizando um texturômetro Lloyd (TA1 Texture Analysis) com uma célula de carga de 500 kg e operado a uma velocidade de afastamento de 10 mm s^{-1} . Os valores de força de adesão medidas no “Peeling Test” 180° e no “T-peel Test” foram calculados como a média de força de descolamento por unidade de largura (N. mm^{-1}). Os valores obtidos no “Tensile Bond Test” foram calculados como a força média de descolagem dividida pela área da secção transversal da superfície (N. mm^2).

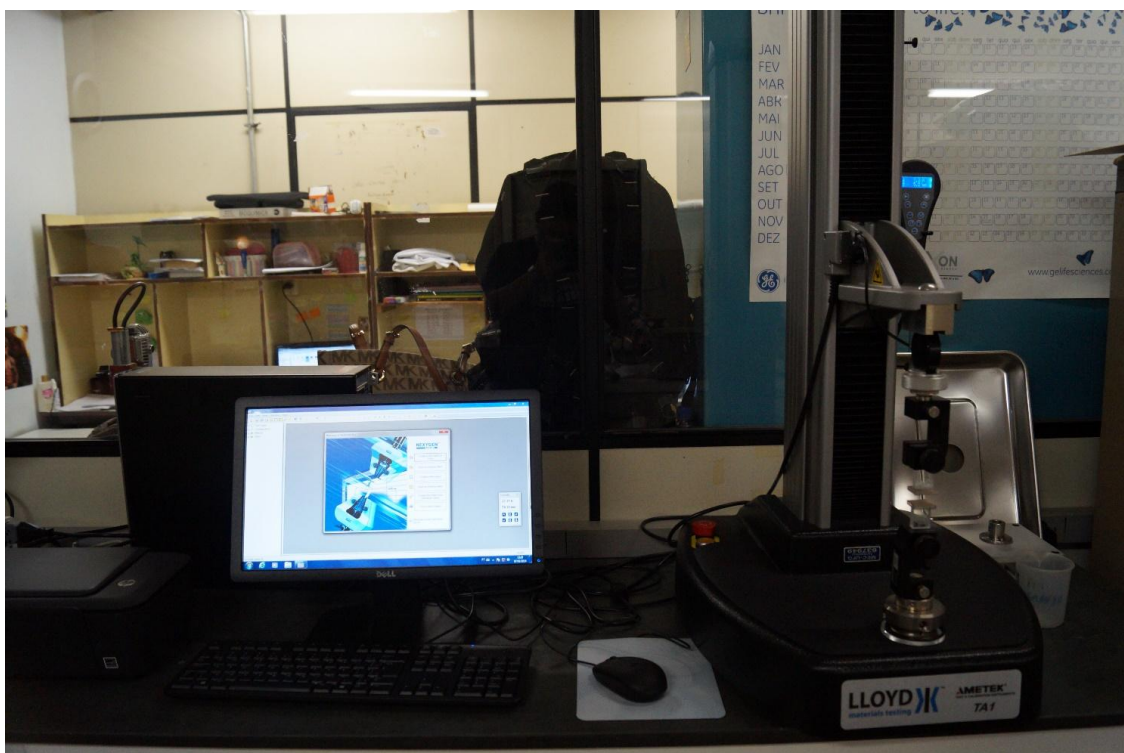


Figura 9. Texturômetro (Lloyd TA1 Texture Analysis Machine, Florida, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÃO DO POLISSACARÍDEO DE ANGICO

Após otimização do processo de extração foi obtido um rendimento de aproximadamente 40%, utilizando etanol como agente precipitante (Figura 10).

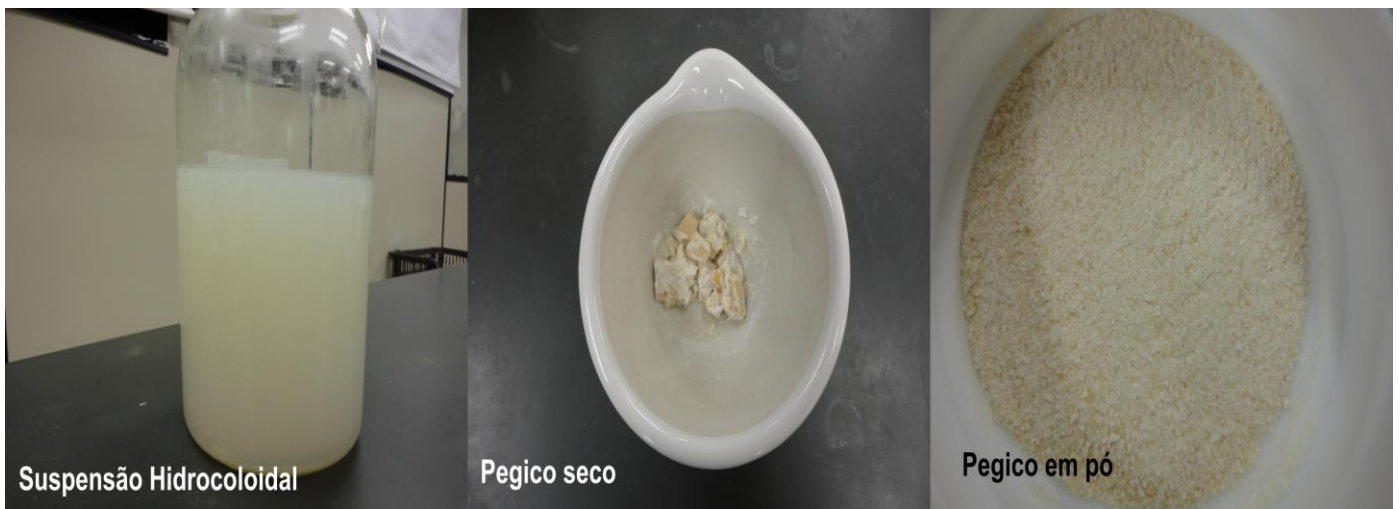


Figura 10. Polissacarídeos extraídos de goma de Angico.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A estabilidade térmica dos polissacarídeos foi investigada por análise termogravimétrica (TGA), em que a perda de peso da amostra em função da temperatura foi avaliada como parâmetro de estabilidade, uma vez que o peso da amostra é drasticamente reduzido quando o polímero se degrada termicamente [25].

As decomposições térmicas das amostras se deram em dois estágios de aquecimento (Figura 11).

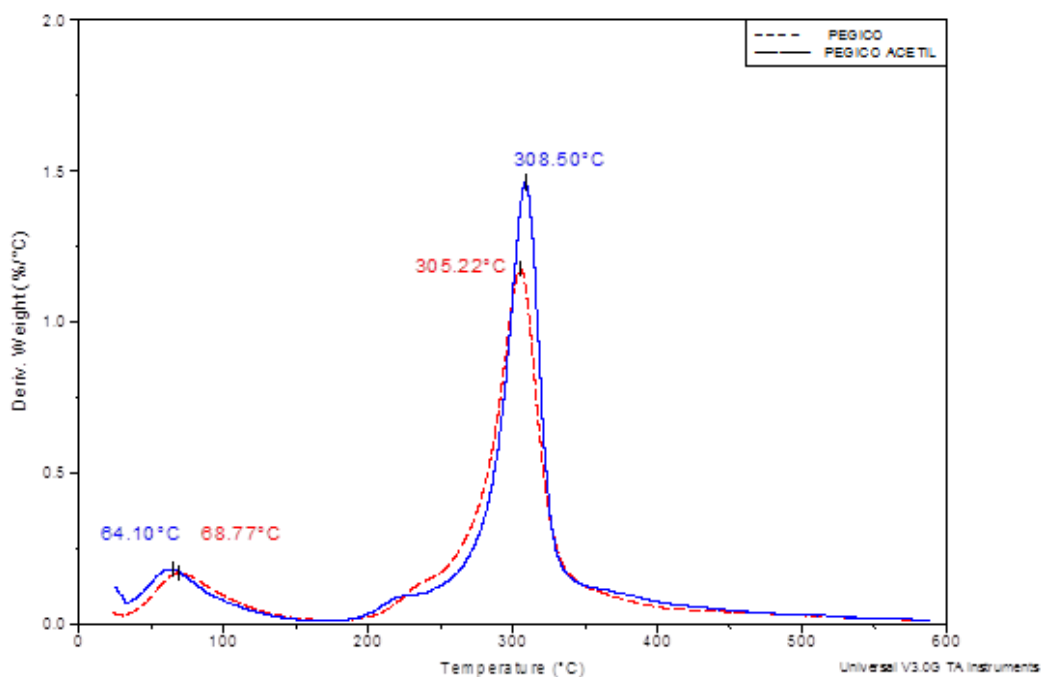


Figura 11. Curvas dos termogramas do Pegico (vermelho) e Pegico_{ac} (azul).

O primeiro pico, referente à perda da água de hidratação, resultou em redução de 11,12% na massa do Pegico e 10,96% de massa do Pegico_{ac}. O segundo estágio de perda de massa foi relativo à decomposição das estruturas de carbono das cadeias do polissacarídeo, e caracterizou-se por 65,29% de perda o Pegico (305,22 ° C) e 68,19% para o Pegico_{ac} (308,50 ° C) (Tabela 1).

Tabela 1. Temperatura e porcentagem de perda de massa dos polissacarídeos.

		Pegico	Pegico _{ac}
1ª perda de massa	T (°C)	68.77	64.10
	% de perda	11.12	10.96
2ª perda de massa	T(°C)	305.22	308.50
	% de perda	65.29	68.19

Estes resultados indicam que a estabilidade térmica do Pegico foi melhorada pelo processo de acetilação, o que está de acordo com dados amplamente apresentados na literatura [23, 25].

5.3 ANÁLISE COMPOSICIONAL (CHNS)

A análise composicional das amostras de Pegico e Pegico_{ac} indicou a presença de 40,5 e 41,9% de carbono, 6,4 e 6,5% de hidrogênio e 1,2 e 1,2% de nitrogênio, respectivamente. A presença de nitrogênio confere ao Pegico pontos de reatividade bastante interessantes, uma vez que a presença deste elemento em polissacarídeos está frequentemente associada à presença de derivados amino-açúcares, em cuja estrutura encontram-se grupamentos amino que são bastante reativos. Assim, polissacarídeos que contém grupamentos amino são mais susceptíveis a modificações químicas e, portanto, a alterações de propriedades de interesse.

5.4 POTENCIAL ZETA

A medida do potencial zeta reflete a carga efetiva da partícula e refere-se à repulsão eletrostática entre elas. Assim, o potencial zeta é extremamente importante para avaliar a estabilidade coloidal bem como os processos de floculação [36].

A titulação potenciométrica da suspensão de Pegico foi realizada a fim de avaliar o comportamento da suspensão coloidal e observar o processo de acetilação. A titulação se deu através da adição de ácido clorídrico cuja curva está mostrada na Figura 12(a) e esta foi comparada à titulação utilizando ácido acético que está mostrada na Figura 12(b). A

estabilidade da solução coloidal pode ser observada nas duas curvas, uma vez que os valores de potencial se mantiveram no intervalo entre -30 mV e +30 mV.

Como pode ser observado na curva do potencial zeta para a precipitação do Pegico com HCl (Figura 12(a)), à medida que o pH diminui, o potencial zeta aumenta, indicando que o processo apresenta uma carga resultante positiva. Para a precipitação do Pegico pela adição de ácido acético Figura 12(b), ocorre o inverso. A diminuição do pH também provoca a diminuição do potencial zeta, mas a resultante é uma carga negativa. Estes resultados são indicativos da modificação química ocorrida no tratamento do Pegico com ácido acético que foi mais fortemente evidenciado pela alteração ocorrida no ponto isoelétrico (pI), que sofre deslocamento do valor de 7,3 na precipitação com HCl para o valor de 7,7 na precipitação com ácido acético. Esse deslocamento do pI evidencia a presença de menor quantidade de grupos aceptores de prótons na molécula tratada por ácido acético, e sugere que estes grupamentos tenham sido envolvidos no processo de acetilação.

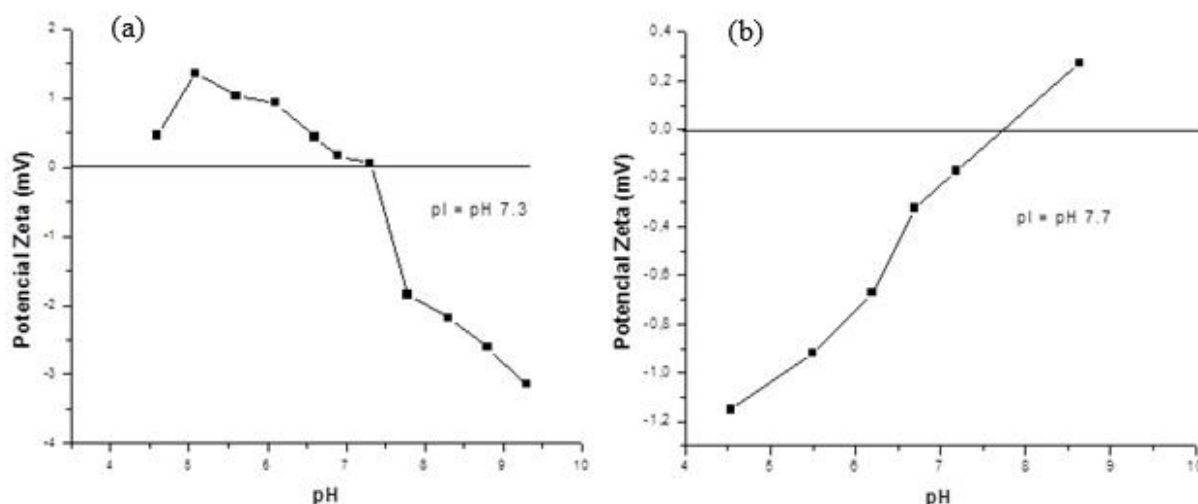


Figura 12. Potencial zeta do Pegico titulado com (a) ácido clorídrico e (b) ácido acético.

Além disso, é provável que o resultante de cargas negativas na titulação com ácido acético se deva à presença grupos $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ envolvidos no processo de ligação com grupamentos amino do polissacarídeo aumentando a densidade eletrônica no ambiente molecular e a quantidade de carga negativa fica maior que as cargas positivas do H^+ [37].

5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de infravermelho dos polissacarídeos modificado e não modificado estão mostrados na Figura 13. As principais bandas observadas no espectro são as seguintes: banda forte e larga em 3409 cm^{-1} referente a deformação axial dos grupos OH presentes nos polissacarídeos; banda em 2932 cm^{-1} associada com a vibração da ligação C-H de grupos CH_3 ; banda em 1651 cm^{-1} relativa ao estiramento vibracional assimétrico do grupamento C=O [38].

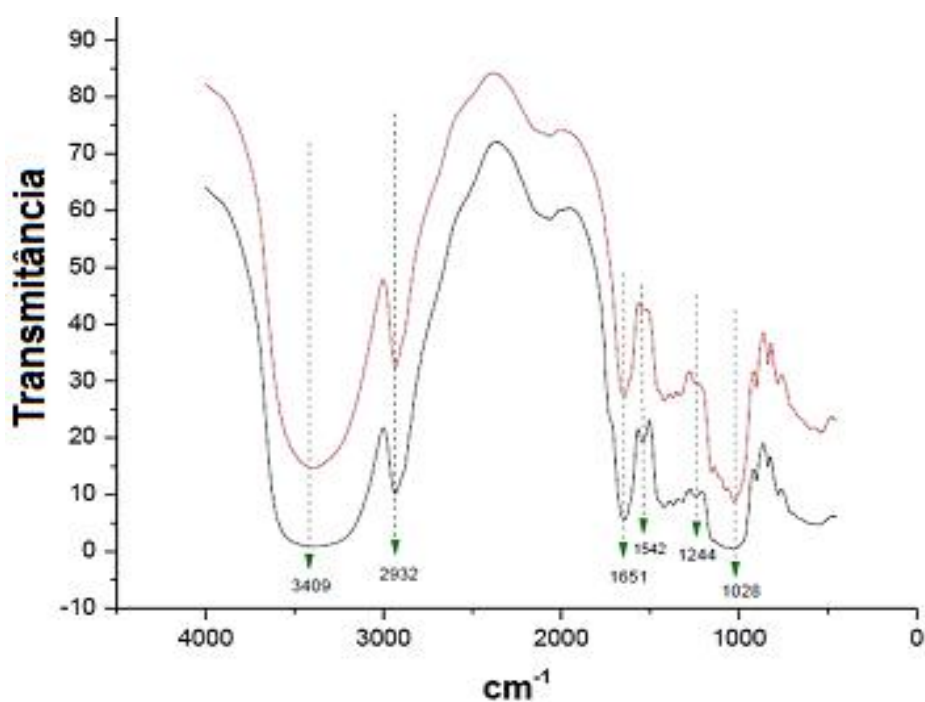


Figura 13. Espectros de Infravermelho do Pegico (linha vermelha) e do Pegico_{ac} (linha preta).

A modificação do Pegico foi caracterizada pelo aparecimento de um novo pico no espectro, por volta de 1542 cm^{-1} , relacionado com grupamentos amida resultante da reação do ácido acético com o grupo amina do Pegico [39]. Um leve aumento da banda na região de 1244 cm^{-1} , referente a ligação C-O, também foi observada no espectro de infravermelho do Pegico_{ac} (Figura 13). Além disso, o tratamento de acetilação mudou notavelmente o perfil das bandas em torno de 1028 cm^{-1} , relativas ao estiramento vibracional de C-O-C inerentes a ligação glicosídica características dos polissacáridos [40].

As pequenas mudanças no espectro do Pegico_{ac} podem ser justificadas pelo tratamento de acetilação empregado, que neste estudo foi feito em condições brandas, usando ácido acético. Condições mais drásticas de acetilação em que se usa anidrido acético na presença de um catalisador são usualmente empregadas na acetilação de polissacarídeos quando se pretende produzir um grau mais intenso de acetilação. Estas condições são necessárias porque a acetilação de polissacarídeos requer uma etapa de pré-ativação com a finalidade de enfraquecer as interações intermoleculares e expor um número maior de grupos reativos para a inserção dos grupos acetil [41]. Considerando a acetilação promovida neste estudo, a ausência do catalisador, e o uso de ácido acético glacial reagente acetilante teve como resultado uma modificação química branda, que pode ser confirmada pelas leves alterações observadas no espectro de infravermelho.

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Apesar das discretas alterações observadas no espectro de infravermelho do Pegico_{ac}, a acetilação e as modificações químicas do Pegico_{ac} foram mais claramente evidenciadas na análise de difração de raios-X (Figura 14).

O tratamento por acetilação resultou em uma estrutura com perfil mais cristalino, caracterizado por picos de difração fortes em $14,9^\circ$, $16,8^\circ$, $17,8^\circ$ e $22,5^\circ$ (2θ). A cristalinidade apresentada pelo Pegico_{ac} pode ser atribuída à inserção de grupamentos hidrofóbicos após o tratamento de acetilação [42]. Esta alteração mudou o padrão conformacional da espinha dorsal do polímero, que passou a assumir um arranjo em que os substituintes mostraram maior padrão de regularidade [43].

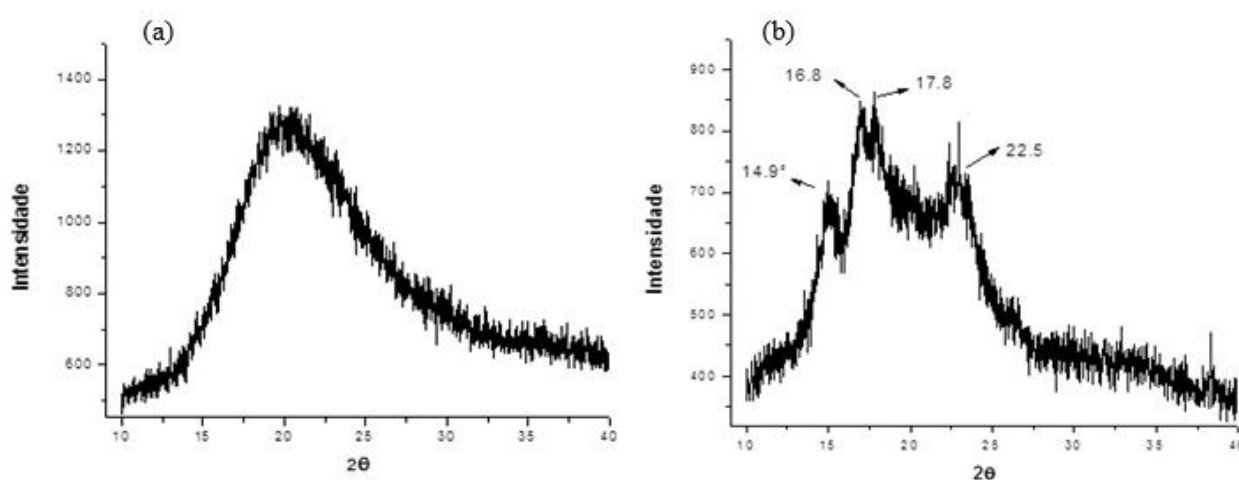


Figura 14. Difratograma de Raio-X do (a) Pegico e do (b) Pegico_{ac}.

O grau de cristalinidade está intimamente ligado a propriedades funcionais e características bioquímicas de polissacarídeos [44]. Assim, esta alteração na morfologia do polissacarídeo é importante para entender as alterações nas propriedades reológicas do material. No estado cristalino, a interação entre as moléculas se dá por pontos na estrutura tridimensional do polímero que aparecem em um padrão regular ao longo da cadeia polissacarídica. Estes pontos de interação resultam em um padrão de interação entre as cadeias polissacarídicas que em seu somatório é mais forte do que a interação entre as cadeias observada no estado amorfo. Assim, pode-se prever que as propriedades do Pegico e Pegico_{ac} que dependem da interação das cadeias polissacarídicas devem

apresentar diferenças proporcionais ao grau de ordenamento da estrutura obtido pela acetilação.

5.7 SOLUBILIDADE E PODER DE INTUMESCIMENTO

A modificação química realizada pela acetilação aumentou significativamente o poder de intumescimento do Pegico_{ac} comparado com o Pegico, em todas as temperaturas estudadas (Figura 15(a)). A introdução dos grupamentos acetil provavelmente impediu parcialmente a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, e conseqüentemente impediu a completa compactação das cadeias polissacarídicas. A menor compactação possibilita a mobilidade das cadeias e facilita a entrada de água dentro da estrutura da goma [25, 45]. Este mesmo efeito foi observado por Mbougueng et al. [46] em um trabalho em que fécula de batata acetilada apresentou aumento do poder de intumescimento. Estes autores sugeriram que a introdução dos grupos acetil nas cadeias dos polímeros resultou em uma desestabilização da estrutura granular, causando, assim, aumento de poder de inchamento.

A solubilidade do Pegico diminuiu após a acetilação em todas as temperaturas testadas (Figura 15(b)). A alteração desta propriedade é justificada pelo aumento de grupamentos hidrofóbicos na estrutura do polissacarídeo após o processo de acetilação [42]. Estes resultados estão de acordo com o que foi reportado por Li et al. [47], que verificaram que depois de um tratamento químico que introduziu grupos hidrofóbicos em dextrano de uretano, os derivados obtidos puderam dissolver-se em muitos solventes orgânicos tais como metanol, acetona e clorofórmio, mas não em água.

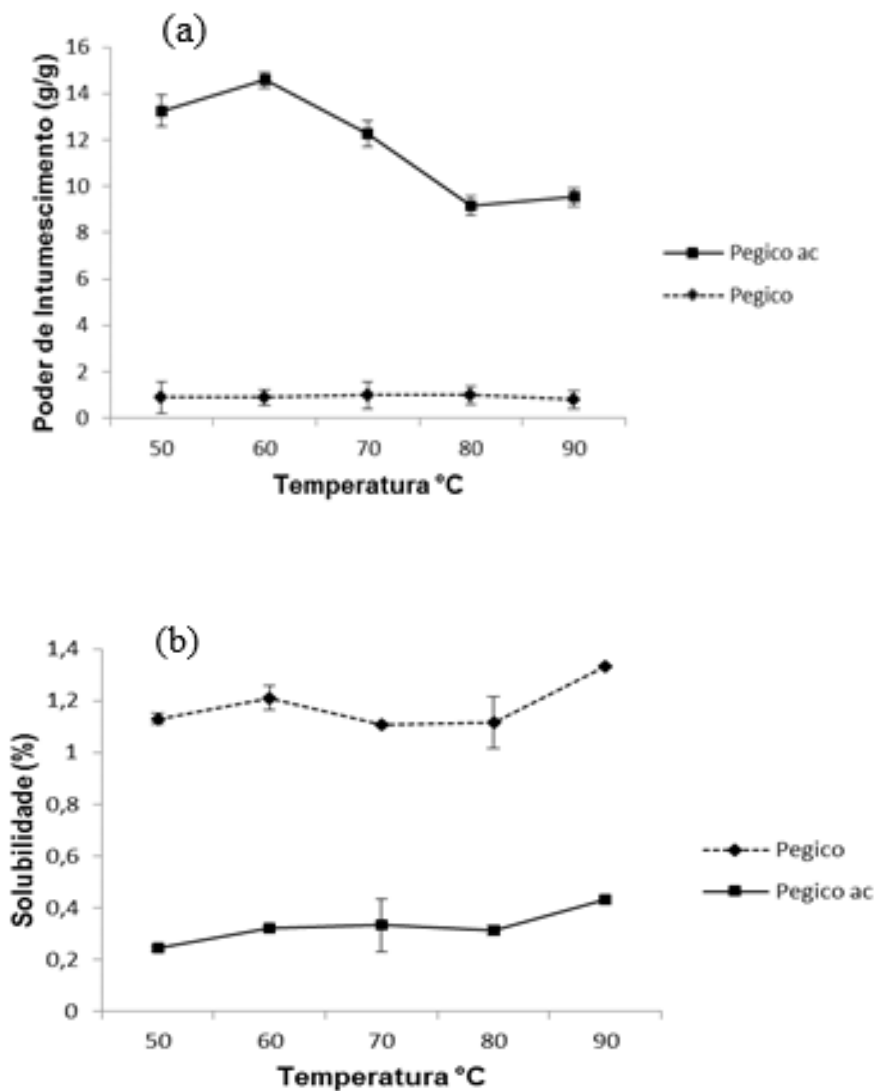


Figura 15. Testes de (a) poder de intumescimento e (b) solubilidade dos polissacarídeos.

As modificações das propriedades descritas acima permitem sugerir a utilização do Pegico_{ac} como um material adesivo, porque a resistência à água é uma propriedade importante e desejável de uma cola, uma vez que esta propriedade determina a durabilidade das ligações adesivas [28]. Baumann e Conner [48], também afirmam que o futuro de aplicação de adesivos de carboidratos depende da modificação do polímero natural inserindo componentes que são propensos a sofrer reticulação e assim formar

ligações insensível à água, uma vez que os adesivos de polímero de carboidratos são geralmente sensíveis à água.

5.8 TESTES DE ADESIVIDADE

A adesão é definida como um fenômeno de superfície, que consiste obrigatoriamente em corpos que estejam em contato próximo, como resultado das interações de campo de força [49]. Ambos os polissacarídeos apresentaram curvas típicas nos testes de “peeling” (Figura 16 (a) e (b)).

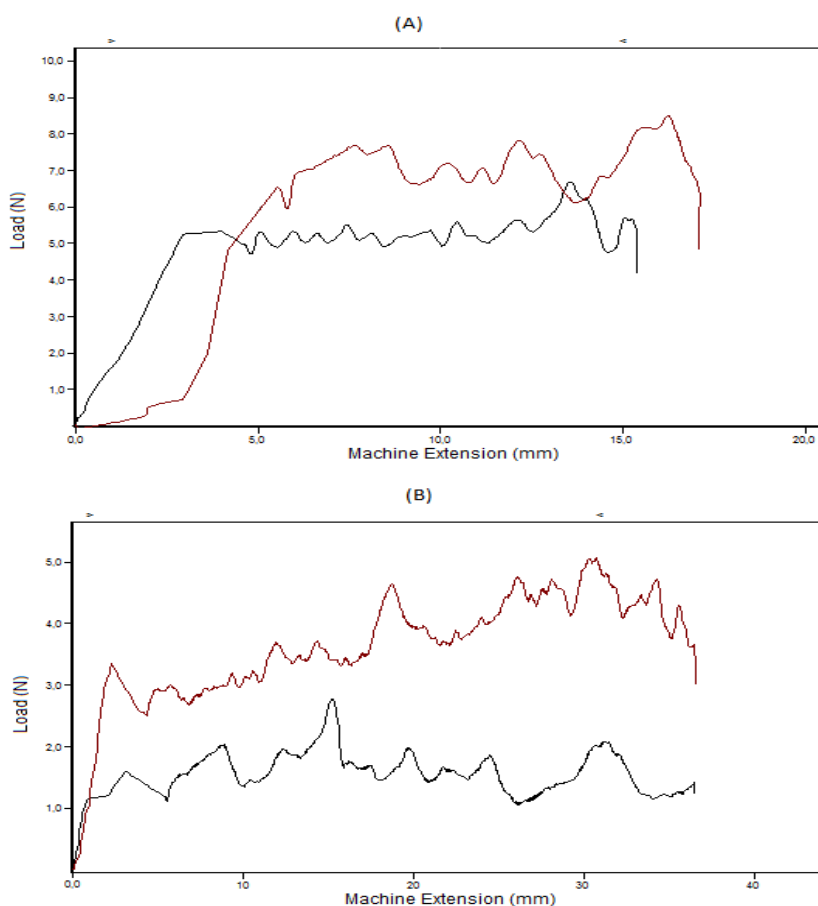


Figura 16. Curvas típicas de (a) “Peeling Test” 180° e (b) “T-peel Test”.

Conforme descrito por Ben-Zion e Nussinovitch [50], quando uma amostra é separada em uma velocidade de separação constante, a força medida deve aumentar inicialmente e depois, o ideal é ser constante após atingir uma condição de estado estacionário. A tendência irregular observada nas curvas dos testes de “peeling” durante a propagação do teste (Figura 16) é devido à fragmentação da cola de polissacarídeo na interface do substrato de papel.

No “Tensile Bond Test” a resistência à tração aumentou paralelamente ao aumento na deformação, até que o início das falhas foram observadas (Figura 17). A curva obtida foi uniforme e sem irregularidade. Isto é atribuído a toda a área envolvida neste teste ter sido forçada a se separar simultaneamente [51].

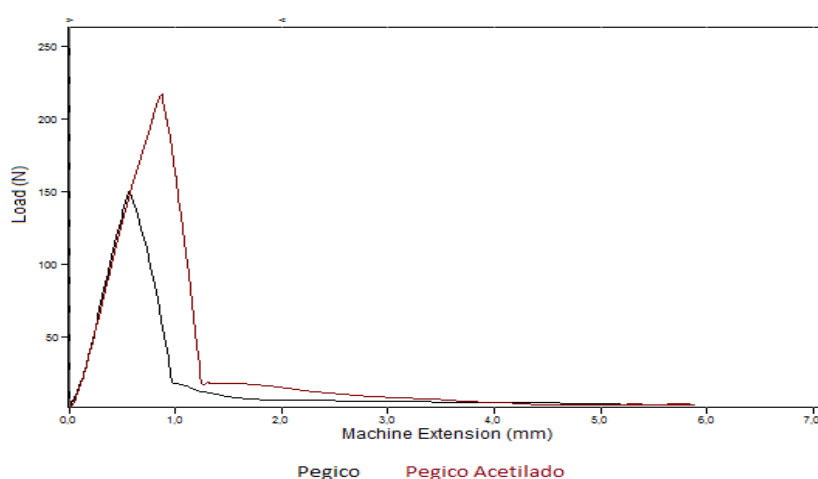


Figura 17. Curva típica de “Tensile Bond Test”.

Em todos os testes, ficou evidente que o tratamento de acetilação produziu um material com maior poder de adesão. A força de adesão aumentou de $0,205 \pm 0,12$ para $0,288 \pm 0,09 \text{ N mm}^{-1}$ no teste “Peeling” 180° ; de $0,044 \pm 0,02$ para $0,088 \pm 0,02 \text{ N mm}^{-1}$ no teste “T-peel” e $0,088 \pm 0,02$ para $0,133 \pm 0,01 \text{ N mm}^{-2}$ no teste de “Tensile Bond”. Assim, embora o tratamento de acetilação utilizado no presente estudo tenha ocorrido em

condições suaves, as ligeiras alterações nas propriedades químicas e estruturais dos Pegico_{ac} resultaram em aumentos substanciais da adesividade do polímero modificado.

6 CONCLUSÃO

Este estudo alcançou sucesso na extração do polissacarídeo de angico e em sua modificação química. A ocorrência de acetilação foi evidenciada nas análises de Infravermelho, Difração de Raio-X e potencial zeta. A análise termogravimétrica e as de solubilidade e poder de intumescimento caracterizaram ambos os polissacarídeos e mostraram que a modificação química conferiu ao Pegico_{ac} maior estabilidade térmica, maior poder de intumescimento e uma diminuição de sua solubilidade. As mudanças químicas e estruturais não mudaram apenas as características físico-químicas do polissacarídeo, mas conferiram a ele um substancial aumento no poder de adesão, evidenciada nos testes de T-peel 180°,

As condições reacionais para obtenção do Pegico e para sua modificação química são muito interessantes porque, são de baixo custo, bom rendimento, fácil obtenção e de baixa toxicidade. Aliado a essas características, o processo resultou em um material de propriedade adesiva superior, confirmando seu grande potencial biotecnológico.

7 PERSPECTIVAS

São perspectivas deste trabalho avaliar a goma de pegico natural ou acetilada para outras propriedades funcionais tais como capacidade emulsificante, capacidade espessante, poder de gelificação e a partir destas análises propor novas aplicações para este material.

REFERÊNCIAS

1. Feitosa, P.L.R.d.C.R.C.M.d.P.e.J.P.A., *Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico*. Química Nova, 2009. **32**: p. 649-660.
2. Hamed Mirhosseini, B.T.A., *A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums*. Food Research International, 2012. **46**: p. 387–398.
3. Ambiente, M.d.M., *Programa Nacional de Conservação e Uso Sustentável do Bioma Cerrado: Programa Cerrado Sustentável*, N.d.B.C.e. Pantanal, Editor 2003, MMA: Brasília. p. 1-55.
4. IBGE, I.B.d.G.e.E.-. *Mapa de Biomas e de Vegetação*, 2004: Brasília.
5. José Muñoz, F.R., M. Carmen Alfaro, Isabel Zapata, and O.B. Julia de la Fuente, Gladys Leon de Pinto *Rheological properties and surface tension of Acacia tortuosa gum exudate aqueous dispersions*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**: p. 198–205.
6. P. Varela, S.M.F., *Hydrocolloids in fried foods. A review*. Food Hydrocolloids, 2011. **25**: p. 1801e1812.
7. Vipul D. Prajapati, G.K.J., Naresh G. Moradiya, Narayan P. Randeria, *Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms*. 2013. **92**: p. 1685– 1699.
8. Ministério do Desenvolvimento, I.e.C.E., *Balança Comercial*, 2013: <http://aliceweb2.desenvolvimento.gov.br/>.
9. Vikas Ranaa, P.R., Ashok K. Tiwarya, Ram S. Singhb, John F. Kennedyc, Charles J. Knill, *Modified gums: Approaches and applications in drug delivery*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**: p. 1031–1047.
10. S. Lianga, B.L., Y. Dinga, B.L. Xua, J. Chena, B. Zhua, M.H. Maa, J.F. Kennedyb, C.J. Knillb, *Comparative investigation of the molecular interactions in konjac gum/hydrocolloid blends: Concentration addition method (CAM) versus viscosity addition method (VAM)*. Carbohydrate Polymers, 2011. **83**: p. 1062–1067.
11. V.T.P. Vinoda, R.B.S., K.I. Sureshc, B. Rama Raoc, U.V.R. Vijaya Saradhic, T. Prabhakar Raoc, *Morphological, physico-chemical and structural characterization of gum kondagogu (Cochlospermum gossypium): A tree gum from India*. Food Hydrocolloids, 2008. **22**: p. 899–915.

12. Kennedy, J.F., *Biotechnology of polysaccharides*, in *Carbohydrate Chemistry*. 1988. p. 597-632.
13. F.F. Simas-Tosin , R.R.B., C.L.O. Petkowicz , J.L.M. Silveira , G.L. Sasaki , E.M.R. Santos , P.A.J. Gorin , M. Iacomini, *Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudate*. *Food Hydrocolloids*, 2010. **24**: p. 486–493.
14. Beleski – Carneiro, E.B.G., J.L.M.S.; Reicher, F, *Structural aspects of the exudate from the fruit of Chorisia speciosa St. Hil.* *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999. **26**: p. 219 – 224.
15. Marilia A. Oliveira a, P.C.C.b., Judith P.A. Feitosa a, Regina C.M. de Paula a, Haroldo C.B. Paula, *Chitosan/“angico” gum nanoparticles: Synthesis and characterization*. *Materials Science and Engineering C*, 2009. **29**: p. 448–451.
16. Saphwan Al-Assafa, G.O.P., Hiromitsu Aokia, Yasushi Sasakic, *Characterization and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™): Part 1—Controlled maturation of Acacia senegal var. senegal to increase viscoelasticity, produce a hydrogel form and convert a poor into a good emulsifier*. *Food Hydrocolloids*, 2007. **21**: p. 319–328.
17. Marilia A. Oliveira, D.A.S., Daniel E. A. Uchoa, Jeanny S. Maciel, Judith P. A. Feitosa, Haroldo C. B. Paula, Regina C. M. de Paula, *Synthesis and Characterization of Carboxymethylated Red Angico (Anadenanthera macrocarpa) Exudate Polysaccharide*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **103**: p. 2985–2991.
18. Narjes Karimi, M.A.M., *Role of water soluble and water swellable fractions of gum tragacanth on stability and characteristic of model oil in water emulsion*. *Food Hydrocolloids*, 2014. **37**: p. 124e133.
19. Ashok Kumar, M.A., *Carboxymethyl gum kondagogu: Synthesis, characterization and evaluation as mucoadhesive polymer*. *Carbohydrate Polymers*, 2012. **90**: p. 637– 643.
20. Baljit Singh, N.S., *Modification of sterculia gum with methacrylic acid to prepare a novel drug delivery system*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008. **43**: p. 142–150.
21. Durcilene A. Silvaa, R.C.M.d.P., Judith P.A. Feitosaa, Ana C.F. de Britoa, Jeanny S. Maciela, Haroldo C.B. Paulab, *Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. **58**: p. 163–171.

22. Ana L. F. S. d'Almeida, V.C., Daniel W. Barreto, *Acetilação da Fibra de Bucha (Luffa cylindrica)*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005. **15**: p. 59-62.
23. Chunlin Xu, A.-S.L., Patrik Eklund, Peter Holmlund, Rainer Sjöholm, Kenneth Sundberg, Stefan Willför *Acetylation and characterization of spruce (Picea abies) galactoglucomannans*. *Carbohydrate Research*, 2010. **345**: p. 810–816.
24. Paola Cescutti, G.I., Domenico Garozzo, Roberto Rizzo, *O-Acetyl location on Cepacian, the principal exopolysaccharide of Burkholderia cepacia complex bacteria*. *Carbohydrate Research*, 2011. **346**: p. 2905–2912
25. Maria Grondahla, A.T., Paul Gatenholma,, *Effect of acetylation on the material properties of glucuronoxylan from aspen wood*. *Carbohydrate Polymers*, 2003. **52**: p. 359–366.
26. Noreen Grace V. Fundadora, Y.E.-R., Akio Takemuraa, Tadahisa Iwataa, *Acetylation and characterization of xylan from hardwood kraft pulp*. *Carbohydrate Polymers*, 2012. **87**: p. 170– 176.
27. Glicksman, M., *Food Hydrocolloids*. *Food Hydrocolloids*. Vol. 1. 1982, Boca Raton.
28. Hettiarachchy, N.S.K., U.; Myers, D. J., *Alkali-modified soy protein with improved adhesion and hydrophobic properties*. *JAOCS*, 1995. **72**: p. 1461-1465.
29. A.Nussinovitchl, O.B.-Z.a., *Physical properties of hydrocolloid wet glues*. *Food Hydrocolloids*, 1997. **11**: p. 429--442.
30. Bárbara Dumas S. Silva , C.J.U., Karla A. Batista , Maria Carolina Di Medeiros, Rômulo Roosevelt da Silva Filho, Fabio Yamashita, Kátia F. Fernandes,, *Biodegradable and bioactive CGP/PVA film for fungal growth inhibition*. *Carbohydrate Polymers*, 2012. **89**: p. 964– 970.
31. D.F. Torralbo , K.A.B., M.C.B. Di-Medeiros , K.F. Fernandes *Extraction and partial characterization of Solanum lycocarpum pectin*. *Food Hydrocolloids* 2012. **12**: p. 378-383.
32. Aline M. Pascoal, M.C.B.D.-M., Karla A. Batista, Maria Inês Gonc,alves Leles, Luciano Moraes Lião, Kátia F. Fernandes, *Extraction and chemical characterization of starchfrom S. lycocarpum fruits*. *Carbohydrate Polymers*, 2013. **98**: p. 1304– 1310.
33. Di-Medeiros, M.C.B., et al., *Rheological and biochemical properties of Solanum lycocarpum starch*. *Carbohydrate Polymers*, 2014. **104**: p. 66-72.

34. Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. 1981, Orlando: Academic Press.
35. Leach, H.W., L.D. McCowen, and T.J. Schoch, *Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches*. Cereal Chemistry, 1959. **36**: p. 534-544.
36. Loredana Elena Nita, A.P.C., Iordana Neamtu, Maria Bercea, *Study of a binary interpenetrated polymeric complex by correlation of rheological parameters with zeta potential and conductivity*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010. **76**: p. 70-75.
37. Jane-Yii Wu, H.-F.Y., *Characterization and flocculating properties of an extracellular biopolymer produced from a Bacillus subtilis DYU1 isolate*. Process Biochemistry, 2007. **42**: p. 1114–1123.
38. Guangzhi Zhanga, K.H., Xue Jianga, Dan Huanga, Yiqi Yanga,, *Acetylation of rice straw for thermoplastic applications*. Carbohydrate Polymer, 2013. **96**: p. 218– 226.
39. Kassai, M.R., *A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**: p. 497-508.
40. Silverstein, R.M., *Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos*. 2006, Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan.
41. Ren, J.L., et al., *Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**: p. 406-414.
42. Chi, H., et al., *Effect of acetylation on the properties of corn starch*. Food Chemistry, 2008. **106**: p. 923-928.
43. S. Arnott, J.M.G., W.T. Winte, *37 – GLYCOSAMINOGLYCAN CONFORMATIONS*, in *Extracellular Matrix Influences on Gene Expression*. 1975. p. 399–407.
44. Cheetham, N.W.H. and L. Tao, *Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study*. Carbohydrate Polymers, 1998. **36**: p. 277-284.
45. Pietrzyk, S., et al., *Effect of the oxidation level of corn starch and its acetylation and physicochemical and rheological properties*. Journal of Food Engineering, 2014. **120**: p. 50-56.

46. Mbougoung, P.D., et al., *Influence of acetylation on physicochemical functional and thermal properties of potato and cassava starch*. Journal of Food Engineering, 2012. **108**: p. 320-326.
47. Li, H., et al., *Photocrosslinkable tissue adhesive based on dextran*. Carbohydrate Polymers, 2011. **86**: p. 1578-1585.
48. Baumann, M.G.D. and A.H. Conner, *Carbohydrate polymers as adhesives*, in *Handbook of adhesive technology*, A. Pizzi and A.H. Conner, Editors. 2003, CRC Press: New York. p. 495-510.
49. Rudawska, A., *Adhesive properties*, in *Scanning Electron Microscopy*, V. Kazmiruk, Editor. 2012.
50. Ben-Zion, O. and A. Nussinovitch, *Physical properties of hydrocolloid wet glues*. Food Hydrocolloids, 1997. **11**: p. 429-442.
51. Kutay, O., *Comparison of tensile and peel bond strenghts of resilient liners*. The Journal of Prosthetic Denstistry, 1994. **71**: p. 525-531.