



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE BIOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS



ELISANDRA CIBELY CABRAL DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES
FUNCIONAIS DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS DE PLANTAS DO
NORDESTE**

Recife
2022

ELISANDRA CIBELY CABRAL DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES
FUNCIONAIS DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS DE PLANTAS DO
NORDESTE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências Biológicas da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para obtenção do título de
mestre em Ciências Biológicas

Área de concentração: Biotecnologia e
Bioinformática

Orientador (a): Prof^a. Dra. Maria das Graças Carneiro da Cunha

Coorientador (a): Prof. Dr. Paulo Antônio Galindo Soares

Recife

2022

Catálogo na Fonte:
Bibliotecário Bruno Márcio Gouveia, CRB-4/1788

Melo, Elisandra Cibely Cabral de

Caracterização reológica avaliação de propriedades funcionais de diferentes polissacarídeos de plantas do Nordeste / Elisandra Cibely Cabral de Melo. - 2022.

91 f. : il.

Orientadora: Prof. Dr. Maria das Graças Carneiro da Cunha.

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Antônio Galindo Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Biociências. Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Recife, 2022.

Inclui referências e apêndices.

1. Biomoléculas. 2. Polissacarídeos. 3. Plantas. I. Cunha, Maria das Graças Carneiro da (orientadora). II. Soares, Paulo Antônio Galindo (coorientador). III. Título.

572

CDD (22.ed.)

UFPE/CB-063-2022

ELISANDRA CIBELY CABRAL DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES
FUNCIONAIS DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS DE PLANTAS DO
NORDESTE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências Biológicas da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para obtenção do título de
mestre em Ciências Biológicas. Área de
Concentração: Biotecnologia e
Bioinformática.

Aprovada em: 16/02/2022

Prof^a Dra. Maria das Graças Carneiro da Cunha (orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Dr. Paulo Antônio Galindo Soares
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Márcia Vanuza da Silva
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Marthyna Pessoa de Souza
Universidade Federal de Campina Grande

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e sabedoria a mim concedidos para finalizar essa jornada.

Ao meu noivo, Caio Vitor, pelo incentivo, cuidado e carinho, indispensáveis para a conclusão dessa etapa, seu apoio físico e psicológico foi fundamental durante esses anos.

À minha família, especialmente, minha mãe, Elisangela Cabral, minha avó, Maria Cabral, meus irmãos, Maria Eduarda e João Cleiton pela ajuda, mesmo que distante.

À Maria Rosangela, uma amiga para a vida que me ensinou com sua calma e paciência mais do que eu poderia imaginar e me ajudou com palavras e atitudes que permanecerão eternas em mim.

Às minhas queridas amigas, Vitória Maria e Regina Silva, pelas palavras gentis e risadas fartas durante esses anos.

À minha orientadora, Prof(a). Dra. Maria das Graças Carneiro da Cunha que aceitou me orientar mesmo sem me conhecer, seu conhecimento e profissionalismo me inspiram.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Paulo Antonio Galindo Soares, pelos ensinamentos e tempo valioso dispensado a mim ao longo desses anos. Muito obrigada pelas lições e gentileza.

A querida professora Rafaela e suas alunas, em especial, Camila Thayza e Alessandra, por disponibilizarem tempo para me ajudar na conclusão dos experimentos.

A Dr^a Marthyna Pessoa pela ajuda no desenvolvimento do projeto.

Às minhas colegas de laboratório, Isabella Araújo, Crislandia Oliveira, Kátia Alves e Vitor Alfredo, pela companhia e ensinamentos tão importantes para conclusão desse trabalho.

Aos colegas do curso de mestrado de Ciências Biológicas pelo apoio e momentos de descontração.

Aos laboratórios de Enzimologia (LABENZ), de Proteínas (BIOPROT), de Produtos Naturais (LPN) e de Imunopatologia Keizo Asame (LIKA) pela colaboração.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Bioquímica e do Departamento de Farmácia da UFPE, que ajudaram na conclusão do projeto.

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Polissacarídeos são macromoléculas naturais com potencial atividade emulsificante devido sua habilidade espessante. Nesse trabalho, a galactomanana (G) e a xiloglucana (X) extraídas das sementes de *Cassia grandis* e *Hymenaea coubaril* respectivamente, e o arabinogalactano extraído do exsudato de *Anacardium occidentale* (cajeeiro) denominado Policaju (P) e a goma bruta de *Schinopsis brasiliensis*, popularmente conhecida como Baraúna, (GB), foram testados em diferentes formulações óleo/água a fim de avaliar suas atividades emulsificantes, utilizando a goma arábica (GA) como controle positivo para comparação. As propriedades reológicas da GB e GA também foram avaliadas e os resultados sugerem que a GB pode ser um excelente candidato a substituir outras gomas comerciais já utilizadas industrialmente. Para estudar a atividade emulsificante de cada amostra, um planejamento experimental em três etapas foi desenvolvido. Em cada etapa, parâmetros como a concentração da amostra, a concentração de óleo, a velocidade de agitação e o tempo de agitação, foram estudados. A avaliação das propriedades físico-químicas das emulsões indicou que a velocidade de agitação e a concentração de óleo foram as variáveis que mais influenciaram na estabilidade das emulsões. Independente do tipo de goma ou polissacarídeo, as emulsões que foram preparadas com a maior velocidade de agitação (25000 rpm) e menor concentração de óleo (1,0 % v/v), em geral, apresentaram menor tamanho de gotícula e índice de polidispersividade (PDI), e portanto, maior estabilidade. Contudo, as emulsões preparadas com a goma baraúna, galactomanana e xiloglucana na concentração de 0,4 % (p/v) foram estáveis por um período maior de tempo (28 dias) que as obtidas com a goma arábica ou policaju, com destaque para a xiloglucana sugerindo seu uso como emulsificante para produção de alimentos por requerer uma maior estabilidade em prateleira. Embora o policaju não tenha sido um agente emulsificante com boa estabilidade, novos estudos variando as condições de preparo podem melhorar os seus parâmetros de estabilidade. Em relação às emulsões obtidas com a goma da baraúna e com a galactomanana, com a otimização de parâmetros como velocidade e tempo de agitação, essas emulsões podem vir a apresentar potencial para serem utilizadas na produção de nanoemulsões para o desenvolvimento de fármacos para o tratamento de câncer que demandam emulsões ultrafinas.

Palavras-chave: *Cassia grandis*; *Hymenaea coubaril*; *Anacardium occidentale*; *Schinopsis brasiliensis*; Emulsões; Planejamento fatorial.

ABSTRACT

Polysaccharides are natural macromolecules with potential emulsifying activity due to their thickening ability. In this work, galactomannan (G) and xyloglucan (X) extracted from seeds of *Cassia grandis* and *Hymenaea coubaril*, respectively, an arabinogalactan (P) extracted from the exudate of *Anacardium occidentale* (cashew tree) denominated Policaju (P), and a crude gum from *Schinopsis brasiliensis* popularly known as Baraúna, (GB), were tested in different oil/water formulations to evaluate their emulsifier activities, using arabic gum (GA) as a positive control for comparison. The rheological properties of GB and GA were also evaluated and the results suggest that GB can be an excellent candidate to replace other commercial gums already used industrially. To study the emulsifying activity of each gum and polysaccharide, a three-step experimental design was developed. In each step, parameters such as sample concentration, oil concentration, stirring speed and stirring time were studied. The evaluation of the physicochemical properties of the emulsions indicated that the agitation speed and the oil concentration were the variables that most influenced the stability of the emulsions. Regardless of the type of gum or polysaccharide, the emulsions that were prepared with the highest agitation speed (25000 rpm) and the lowest oil concentration (1.0% v/v) generally presented smaller droplet size and polydispersity index (PDI), and therefore, greater stability. However, the emulsions prepared with baraúna gum, galactomannan and xyloglucan at a concentration of 0.4% (w/v) were stable for a longer period of time (28 days) than those obtained with arabic gum or policaju, with emphasis on xyloglucan, suggesting its use as an emulsifier for food production, because it requires greater shelf stability. Although policaju was not an emulsifying agent with good stability, further studies varying the preparation conditions of these emulsions can improve their stability parameters. Regarding the emulsions obtained with baraúna gum and galactomannan, with the optimization of parameters such as speed and stirring time, formulations containing these samples can be used in the production of nanoemulsions for the development of drugs for the treatment of cancer that require ultrafine emulsions.

Keywords: *Cassia grandis*; *Hymenaea coubaril*; *Anacardium occidentale*; *Schinopsis brasiliensis*; Emulsions; Factorial design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Fórmula estrutural de segmento de galactomanana extraída de <i>Cassia grandis</i>	21
Figura 2 –	Fórmula estrutural de segmento de xiloglucana extraída de <i>Hymenaea courbaril</i> var. <i>courbaril</i>	23
Figura 3 –	Fórmula estrutural de segmento do arabinogalactano extraído de <i>Anacardium occidentale</i>	25
Figura 4 –	Representação de tipos de emulsões quanto à natureza das fases contínua e dispersa.....	27
Figura 5 –	Representação de tipos de emulsões quanto à natureza das fases contínua e dispersa.....	32
Figura 6 –	Processos responsáveis pela desestabilização de emulsões.....	33
Figura 7 –	Representação de amostras com distribuição de tamanho de gotícula polidispersa, com PDI elevado (A); tamanho de gotícula monodispersa, com PDI baixo (B).....	41
Figura 8 –	Etapas do planejamento experimental para avaliação das propriedades emulsificantes dos polissacarídeos.....	49
Figura 9 –	A – Curvas de fluxo em taxas de cisalhamento crescentes (0,1 a 300 s ⁻¹). B – Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular (rad/s) na faixa de 0,1 a 10 rad/s e uma deformação de 1,0 %.....	55
Figura 10 –	Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis independentes (1) [GA, GB, G, X, P] – concentração do polissacarídeo, (2) [Óleo] – concentração do óleo, (3) Velocidade – velocidade de agitação e (4) Tempo – tempo de agitação, sobre o tamanho das gotículas (gráficos A, B, C, D, E) e PDI (F, G, H, I, J) das emulsões.....	59
Figura 11 –	Atividade emulsificante (A-E), estabilidade emulsificante (F-J) e índice de cremeação (K-O) das emulsões preparadas com GA, GB, G, X e P. *p<0,05 segundo o teste de Tukey.....	66

Figura 12 –	Variação do tamanho de gotícula (A), PDI (B) e potencial ζ (C) das emulsões GA14, GB9, G13, X13 e P2 ao longo de 28 dias. * $p < 0,05$ segundo o teste de Tukey, comparado ao controle positivo (GA).....	68
Figura 13 –	Micrografias das emulsões GA14, GB9, G13, X13 e P2 capturadas durante os 28 dias de armazenamento em ambiente refrigerado ($10 \pm 2^\circ\text{C}$). Aumento: 40 x. Os inserts mostram as imagens visuais das emulsões em cada dia de análise.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes usados no planejamento fatorial completo 2^4	49
Tabela 2 – Concentração de carboidratos totais e conteúdo de proteico presente na galactomanana extraída de <i>C. grandis</i> (G), na xiloglucana extraída de <i>H. courbaril</i> (X), no arabinogalactano extraído de <i>A. occidentale</i> , denominado ‘Policaju’ (P), na goma da baraúna extraída de <i>S. brasiliensis</i> (GB) e na goma arábica (GA).....	54
Tabela 3 – Tamanho de gotícula (TG) e índice de polidispersividade (PDI) das emulsões produzidas com os polissacarídeos.....	63

LISTA DE ABREVISTURAS E SIGLAS

DLS	Dynamic Light Scattering
o/w	Emulsão de óleo em água
o/w/o	Emulsão de óleo em água em óleo
PDI	Índice de polidispersividade
SSPS	Polissacarídeos de soja solúveis
w/o	Emulsão de água em óleo
w/o/w	Emulsão de água em óleo em água
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda

LISTA DE SÍMBOLOS

ζ	Zeta
σ	Densidade de carga superficial
γ	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade aparente
ω	Frequência angular de deformação
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivos gerais.....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	POLISSACARÍDEOS.....	19
2.1.1	Galactomana extraída de <i>Cassia grandis</i>	20
2.1.2	Xiloglucana extraída de <i>Hymenaea courbaril</i> var <i>courbaril</i>	22
2.1.3	Arabinogalactano extraído de <i>Anacardium occidentale</i> L.....	24
2.1.4	Polissacarídeos do exsudato da <i>Schinopsis brasiliensis</i> Engl	25
2.2	EMULSÕES.....	26
2.3	TENSÃO INTERFACIAL.....	29
2.4	ESTABILIDADE DE EMULSÕES.....	29
2.5	MECANISMOS DE EMULSIFICAÇÃO.....	30
2.5.1	Homogeneizador de alta velocidade.....	31
2.6	PROCESSOS QUE DESESTABILIZAM EMULSÕES.....	32
2.6.1	Coalescência.....	33
2.6.2	Floculação.....	34
2.6.3	Inversão de fase.....	35
2.6.4	Cremação e sedimentação.....	35
2.6.5	Amadurecimento de Ostwald.....	36
2.7	CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS EMULSIONADOS.....	37
2.7.1	Reologia.....	37
2.7.2	Atividade e estabilidade emulsificante e de espuma.....	37
2.7.3	Índice de cremação e avaliação visual.....	38
2.7.4	Espalhamento dinâmico de luz.....	39
2.7.4.1	Tamanho de gotícula.....	40
2.7.4.2	Índice de polidispersidade.....	41
2.7.5	Potencial ζ	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44

3.1	ARTIGO - AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADE EMULSIFICANTE DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS DE PLANTAS DO NORDESTE DO BRASIL EM EMULSÕES DE ÓLEO EM ÁGUA..	44
3.1.1	Resumo.....	44
3.1.2	Introdução.....	45
3.1.3	Material e Métodos.....	47
3.1.3.1	Materiais.....	47
3.1.3.2	Obtenção da goma e polissacarídeos.....	47
3.1.3.3	Quantificação de açúcares totais e teor proteico.....	48
3.1.3.4	Caracterização reológica das gomas.....	48
3.1.3.4.1	<i>Fluxo rotacional.....</i>	<i>48</i>
3.1.3.4.2	<i>Fluxo oscilatório.....</i>	<i>48</i>
3.1.3.5	Planejamento experimental.....	48
3.1.3.6	Preparo das emulsões óleo/água.....	50
3.1.3.7	Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta (ζ).....	51
3.1.3.8	Caracterização das emulsões.....	51
3.1.3.8.1	<i>Atividade emulsificante e estabilidade da emulsão.....</i>	<i>51</i>
3.1.3.8.2	<i>Índice de cremação.....</i>	<i>52</i>
3.1.3.8.3	<i>Microestrutura.....</i>	<i>52</i>
3.1.3.8.4	<i>Estabilidade ao longo do tempo.....</i>	<i>52</i>
3.1.3.9	Análise estatística.....	53
3.1.4	Resultados e Discussão.....	53
3.1.4.1	Purificação dos polissacarídeos.....	53
3.1.4.2	Comportamento reológico das gomas.....	54
3.1.4.3	Planejamento fatorial completo 2 ⁴	56
3.1.4.4	Atividade e estabilidade emulsificante e índice de cremação.....	64
3.1.4.5	Estabilidade ao longo do tempo.....	67
3.1.5	Conclusão.....	72
3.1.6	Agradecimentos.....	72
3.2	CAPÍTULO DE LIVRO - “HEALTH APPLICATIONS OF BIODEGRADABLE POLYMERS” A SER PUBLICADO NO LIVRO “BIODEGRADABLE POLYMERS: CONCEPTS AND APPLICATIONS” (Aceite a ser publicado pela editora CRC	73

	Press).....	
4	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE A – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DOS EFEITOS ESTIMADOS (VALORES ABSOLUTOS) DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES: [GA, GB, G, X, P] – CONCENTRAÇÃO DO POLISSACARÍDEO, [ÓLEO] – CONCENTRAÇÃO DO ÓLEO, VELOCIDADE – VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E TEMPO – TEMPO DE AGITAÇÃO, SOBRE O TAMANHO DAS GOTÍCULAS (A, B, C, D E E) E ÍNDICE DE POLIDISPERSIVIDADE (PDI) (F, G, H, I E J) DAS EMULSÕES. GA (GOMA ARÁBICA), GB (GOMA DA BARAÚNA), G (GALACTOMANANA), X (XILOGLUCANA) E P (POLICAJU).....	92

1 INTRODUÇÃO

O interesse por moléculas naturais com aplicação industrial tem levado a busca crescente por moléculas eficientes, como os polissacarídeos, com potencial para substituírem produtos sintéticos usados nas diversas áreas (PREMALATHA et al., 2017). Os polissacarídeos são macromoléculas intensamente utilizadas e disponíveis em diversas formas na natureza devido a sua facilidade de obtenção e baixa toxicidade (HARDING et al., 2017). Além do mais, sua bioatividade está relacionada às suas propriedades físicas e químicas, bem como sua conformação estrutural, massa molecular e presença de ramificações (MAITY et al., 2021). Assim, sua aplicação vai desde a produção de embalagens biodegradáveis para alimentos (CAZÓN et al., 2017, SOUZA et al., 2010, GRANJA et al., 2021, SOUZA et al., 2018, SANTOS et al., 2017), até o uso como vacina pneumocócica na imunização de adultos acima de 65 anos (MATANOCK et al., 2019), passando pelo tratamento e purificação de água (QI et al., 2018).

Especificamente na indústria de alimentos, polissacarídeos, como a goma arábica, são constantemente usados como espessantes, gelificantes e emulsificantes (YANG et al., 2020a), essa goma em especial é um produto importado de grande relevância para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. No ano de 2011 1360 toneladas da goma arábica foi importada pelo Brasil, gerando custos de 5,8 milhões de dólares; em 2013, 2000 toneladas desse produto foi importado, representando um gasto de U\$ 8 milhões (LIMA et al., 2013), revelando a importância que esse tipo de produto agrícola tem para o país.

A flora brasileira possui uma das mais ricas biodiversidade do mundo e seu valor social, econômico e científico é inquestionável. Dentre os Biomas brasileiros, os Biomas Mata Atlântica e Caatinga são os principais ecossistemas terrestres da Região Nordeste do Brasil. O bioma Mata Atlântica compreende a região costeira do Brasil, indo dos estados do Rio Grande do Norte ao Rio Grande do Sul e é considerada uma das florestas com maior biodiversidade (MUYLAERT et al., 2018). Esse bioma é bastante heterogêneo e intensamente degradado, ocupando cerca de 28% de seu território original (REZENDE et al., 2018), apesar do crescente interesse nessa região, a elevada taxa de endemismo faz com que a maioria das espécies da região sejam desconhecidas (STEHMANN et al., 2009).

Contudo, a Caatinga é o único bioma exclusivamente brasileiro (EMILIANO et

al., 2019), por isso, a maioria das suas espécies é endêmica (MESQUITA et al., 2017) e pouco estudadas, tornando a Caatinga um ecossistema pouco conhecido (BARRETO-GARCÍA et al., 2021). Apesar do recente interesse e conhecimento restrito sobre esse bioma (SANTOS et al., 2018), a Caatinga é uma região promissora na descoberta de novas biomoléculas (SILVA et al., 2020a). Para tanto, é necessário investir em estudos com intuito de caracterizar essas biomoléculas, uma vez que esse tipo de estudo incentiva a preservação da vegetação local e contribui para o desenvolvimento econômico e científico da região.

Certos polissacarídeos extraídos de plantas da região Nordeste, como a galactomanana e a xiloglucana, extraídas de sementes da *Cassia grandis* e *Hymenaea courbaril*, respectivamente, o arabinogalactano, extraído do exsudato de *Anacardium occidentale* L., e os polissacarídeos do exsudato de *Schinopsis brasiliensis* Engl., vêm sendo reportados em áreas alimentícias e de saúde. No entanto, estudos sobre as propriedades tecnológicas desses polissacarídeos ainda se fazem necessários para aprimorar o conhecimento sobre as melhores condições de aplicação, facilitando assim seu uso.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a goma obtida da *Schinopsis brasiliensis* e os polissacarídeos extraídos das sementes da *Cassia grandis* e *Hymenaea courbaril*, e do exsudato da *Anacardium occidentale* L segundo seu potencial emulsificante em emulsões do tipo óleo/água.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair os polissacarídeos das sementes de *Cassia grandis* e *Hymenaea courbaril* var. *courbaril*, e do exsudato de *Anacardium occidentale* L;
- Estudar as propriedades reológicas da goma de *S. brasiliensis*;
- Avaliar as melhores condições de preparo das emulsões utilizando goma ou polissacarídeo como estabilizante através de um planejamento fatorial completo 2⁴;
- Avaliar as propriedades emulsificantes da goma e dos diferentes polissacarídeos extraídos;

- Avaliar a estabilidade das emulsões produzidas com as goma e os polissacarídeos extraídos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são polímeros naturais constituídos por moléculas formadas principalmente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, cujas unidades monoméricas básicas desses polímeros são os monossacarídeos, tais como glicose, frutose, manose, galactose, arabinose e xilose, que se mantêm ligados por ligações glicosídicas, formando cadeias lineares ou ramificadas (BARCLAY et al., 2019). A classificação dessas macromoléculas pode ser feita de acordo com a composição de monossacarídeos, tamanho da cadeia e presença de ramificações (MOHAMMED et al., 2021). Essas macromoléculas são essenciais à vida e desempenham um importante papel na nutrição, e comunicação celular, e reconhecimento molecular pelo sistema imune apresentam grande potencial na regulação imunológica (SUN et al., 2021). Eles podem ser extraídos de diferentes fontes naturais, tais como plantas, algas, animais e fungos e via fermentação microbiológica, ambos com uma ampla gama de aplicações, especialmente nas áreas alimentícia, biomédica, farmacêutica e de cosméticos (YU et al., 2018). Polissacarídeos derivados de plantas já foram investigados quanto a sua atividade anticoagulante (CHAGAS et al., 2020; DHAHRI et al., 2020; WANG et al., 2020), antioxidante (ZHANG et al., 2020; CHEN et al., 2020a; QIAN et al., 2020) e emulsificante (ZHANG et al., 2021; ZHAO et al., 2020; HAN et al., 2020; SHANG et al., 2020), sendo um estímulo para a descoberta de novas espécies com potencial fonte desses compostos.

Devido sua diversidade climática, o Brasil concentra grande quantidade de espécies endêmicas, e apesar dos constantes avanços em pesquisas para descobrir novas moléculas de uso industrial, grande parte da fauna e flora brasileira permaneça desconhecida, elevando o interesse na descoberta de moléculas promissoras. O Estado de Pernambuco abriga dois de seis biomas brasileiros (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019), a Caatinga e a Mata Atlântica, a Caatinga, em especial, é um ecossistema com elevada biodiversidade e endemismo (CAMPOS et al., 2021), abrigando ao menos 3.347 espécies, 962 gêneros e 153 famílias de plantas com flores (FERNANDES et al., 2020), podendo ser fontes promissoras de polissacarídeos.

Na indústria, os polissacarídeos apresentam grande variedade de aplicações.

Na área alimentícia são amplamente utilizados como espessantes, estabilizantes e emulsificantes e geralmente comercializados em forma de pó seco (YANG et al., 2020a). O uso de polissacarídeos confere viscoelasticidade interfacial ao sistema, principalmente aqueles ramificados, como a pectina, goma de fibra de milho e polissacarídeos de soja solúveis (SSPS), que vêm sendo investigados (WEI et al., 2020), assim como as gomas como a arábica, a xantana e a carragenana que também estão associadas ao acréscimo da viscosidade a soluções aquosas (BARCLAY et al., 2019), e abrem espaço para o estudo de outros polissacarídeos ramificados e diferentes gomas.

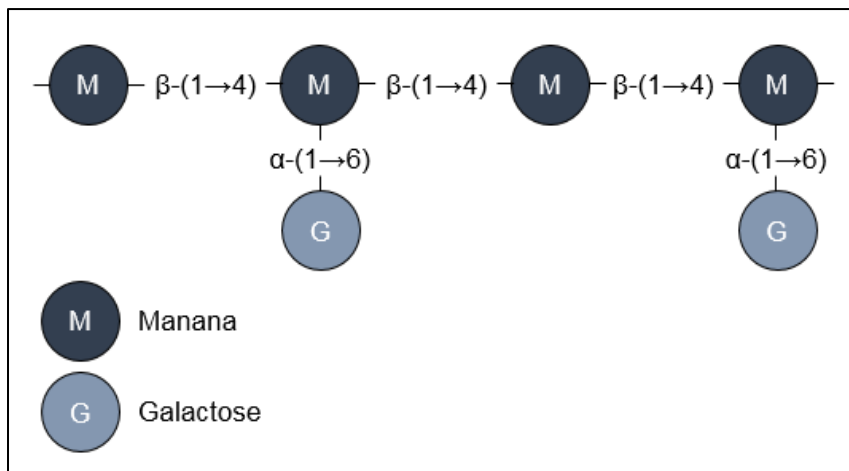
Em especial, a galactomanana extraída da *Cassia grandis*, a xiloglucana extraída da *Hymenaea courbaril* var *courbaril* e o arabinogalactano extraído da *Anacardium occidentale* L. já foram reportados na literatura devido suas propriedades tecnológicas (ALBUQUERQUE et al., 2017; ARRUDA et al., 2021; SOUZA et al., 2010), com potencial uso como emulsificantes devido sua estrutura ramificada (MEDEIROS et al., 2020; ARRUDA et al., 2015; SOARES et al., 2014). Bem como diferentes exsudatos, como a goma da *Schinopsis brasiliensis* Engl., cuja extração é um estímulo para a preservação da espécie que está ameaçada de extinção (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2008).

2.1.1 Galactomana extraída de *Cassia grandis*

Existem mais de 500 espécies do gênero *Cassia* distribuídos pelo mundo, em países como Índia, China, África, México e alguns países da América do sul como o Brasil, Colômbia (FUENTES et al., 2020). Suas sementes são relatadas como fontes de galactomananas especialmente nas espécies de *C. grandis* (ALBUQUERQUE et al., 2014), *C. obtusifolia* (VERMA et al., 2020) e *C. fistula* (SILVA et al., 2020b). A *Cassia grandis* é pertencente à família *Fabaceae* e subfamília *Caesalpinioideae*, é normalmente utilizada em projetos paisagísticos, na construção civil e para produção de carvão (FREITAS et al., 2017).

As galactomananas são polissacarídeos encontrados em algumas sementes, sendo a família das leguminosas sua fonte mais recorrente (RASHID et al., 2018). Estruturalmente, galactomananas são heteropolissacarídeos (Figura 1) constituídas por uma cadeia de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-manana com ramificações de D-galactose com ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) (MEDEIROS et al., 2020).

Figura 1 – Fórmula estrutural de segmento de galactomanana extraída de *Cassia grandis*.



Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al. 2020

Esse polissacarídeo de reserva, comumente encontrado em sementes durante sua germinação, é consumido para promover o desenvolvimento do embrião. Sua constituição varia de acordo com a espécie da qual é extraída, as variações mais comuns ocorrem na massa molar, que corresponde a $3.90 \times 10^7 \text{g.mol}^{-1}$ (GOMES et al., 2020), e na relação manose/galactose, que influencia especialmente na sua solubilidade em água e na interação molecular com outras substâncias. Essas variações tornam a galactomanana um material versátil para uso nas áreas farmacêutica, cosmética, petroquímica, de papel e tecidos (SILVA et al., 2020b).

Entre suas características mais promissoras se destacam seu alto peso molecular, biocompatibilidade e caráter não-iônico (ALBUQUERQUE et al., 2017). Pesquisas envolvendo galactomananas buscam avaliar sua capacidade emulsificante (CHOUAIBI et al., 2018) e estabilizante (KALTSA et al., 2016). Suas propriedades espessante e gelificante também as tornam aditivos alimentares promissores (LUPO et al., 2020). Como emulsificante, a galactomanana extraída de *Bauhinia vahlii*, *Delonix elata* e *Peltophorum pterocarpum* tem sido usado devido seu potencial uso industrial atribuído a sua elevada solubilidade em água e atividade emulsificante, além disso, características como atoxicidade, capacidade de retenção de água, alto peso molecular e caráter não iônico fazem da galactomanana uma boa escolha no desenvolvimento de agentes emulsificantes, aglutinantes, espessantes, excipientes, estabilizadores e gelificantes em diferentes segmentos de mercado (JAMIR et al., 2019).

Sua riqueza em grupos hidroxila e alto peso molecular facilitam a ligação com a água gerando uma solução viscosa (LIU et al., 2020). Sua solubilidade em água varia de modo diretamente proporcional à quantidade de D-galactose, sendo esta importante na aplicação industrial da molécula, já que além da solubilidade, essa molécula confere capacidade de interação molecular com outros polímeros, como por exemplo, proteínas e outros polissacarídeos (COSTA et al., 2019). Com amplas possibilidades de aplicação, a busca por diferentes fontes desse polissacarídeo é crescente no decorrer dos anos (MEDEIROS et al., 2020).

2.1.2 Xiloglucana extraída de *Hymenaea courbaril* var *courbaril*

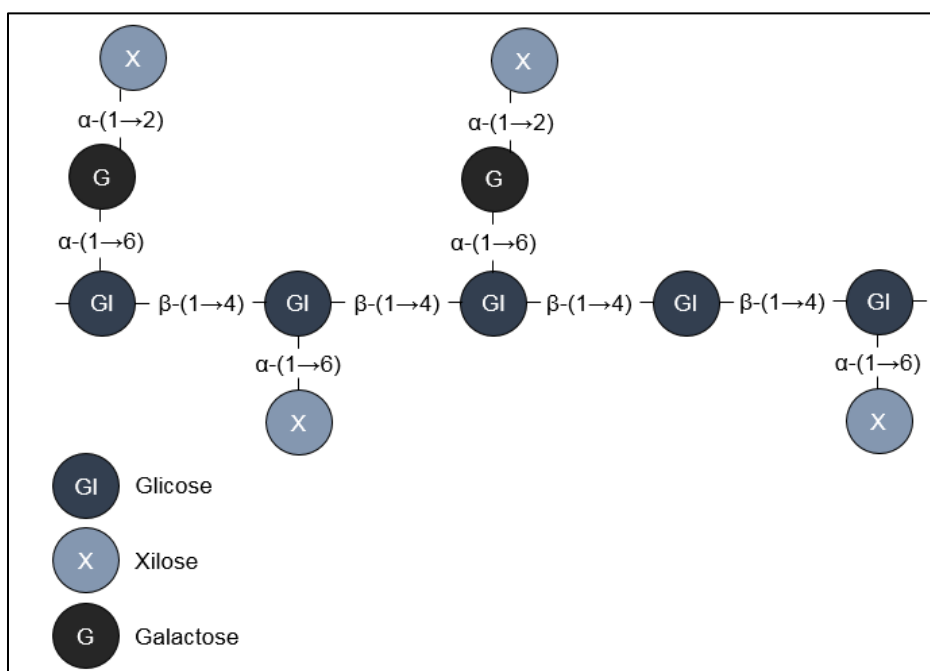
A *Hymenaea courbaril*, conhecida popularmente como jatobá, é uma representante da família *Fabaceae*, subfamília *Caesalpinioideae*, que pode atingir uma altura de 50 m e um diâmetro de até 2 m, suas proporções e tronco duro fazem dela uma espécie muito utilizada na confecção de móveis, instrumentos musicais e barcos (DÁVILA et al., 2021). Essa espécie pode ser encontrada no Brasil em diferentes variedades, *H. courbaril* L. var. *courbaril*, *H. courbaril* var. *altissima* (Ducke) Lee & Lang., *H. courbaril* var. *longifolia* (Benth.) Lee & Andrade-Lima, *H. courbaril* var. *stilbocarpa* (Hayne) Lee & Lang., *H. courbaril* var. *subsessilis* Ducke e *H. courbaril* var. *villosa* Lee & Andrade-Lima, sendo a *H. courbaril* L. var. *courbaril* e *H. courbaril* var. *stilbocarpa* as mais comuns no Brasil (DUCKE, 1935).

Suas sementes têm formato ovóide ligeiramente achatado, cotilédones grossos, tegumento escuro, aparência lisa e consistência pedregosa e sua dormência cutânea permite sua germinação após período considerável de armazenamento (DUARTE et al., 2016). As paredes celulares primárias de sementes de dicotiledôneas como a *H. courbaril* são ricas em polissacarídeos de reservas, como xiloglucanas (CONTATO et al., 2021) sendo que cada árvore produz em média 10 kg de sementes por ano (BUSATO et al., 2001), nas células, além de apresentar função estrutural, as xiloglucanas podem ser armazenadas como polissacarídeo de reserva, desse modo, sua abundância pode ser aproveitada em áreas médicas e tecnológicas (LUBAMBO et al., 2011).

As xiloglucanas extraídas de *H. courbaril* são polissacarídeos ramificados formados por uma cadeia principal de glicose unidas por ligações β -(1,4), com substituições na posição O-6 por ramos de α -D-xilose ligadas em α -(1,6) ou pelo

dissacarídeo β -D-galactose-1 $\rightarrow$ 2- α -D-xilose ligados em α -(1,2) (Figura 2), e peso molecular ≥ 500 kDa (ARRUDA et al., 2015). Seus padrões de ramificação variam de acordo com a espécie de que foi extraída, estando essa variação associada a diferentes propriedades físico-químicas que a mesma pode assumir, como sua solubilidade em soluções aquosas, que está relacionada à quantidade de resíduos de galactose, cuja a remoção desses resíduos por β -galactosidases pode levar a formação de um gel (COVIELLO et al., 2007). Entre as principais características da xiloglucana se destacam seu comportamento de fluido Newtoniano em uma faixa ampla de taxa de cisalhamento, capacidade de retenção de água e resistência aos regimes de calor, sal e pH (ARRUDA et al., 2015), tornando-a uma excelente escolha para aplicação industrial, tendo em vista sua resistência frente a variações externas.

Figura 2 – Fórmula estrutural de segmento de xiloglucana extraída de *Hymenaea courbaril* var. Courbaril.



Fonte: Adaptado de ARRUDA et al. (2015)

A xiloglucana tem sido bastante mencionada na literatura em tecnologias associadas à entrega de drogas por diferentes vias, como por exemplo em forma de nanocápsulas magnéticas contendo Fe_3O_4 com sulfato de quercetina incorporada que se mostrou promissor para várias aplicações biomédicas, como entrega de drogas, hipertermia magnética e contraste de agentes em ressonância magnética (SILVA et al., 2020c), em forma de filme contendo ou não a lectina concanavalina A, como

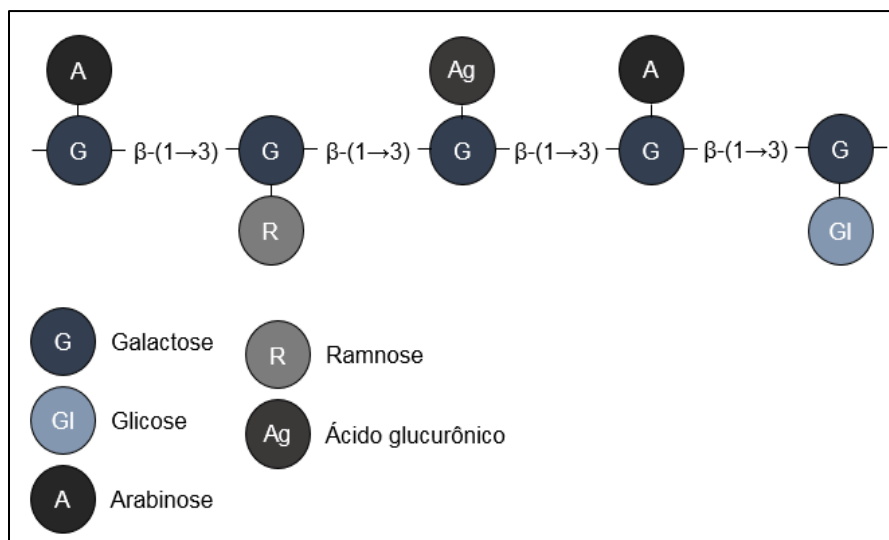
curativo tópico eficaz para a cicatrização de feridas (ARRUDA et al., 2021).

2.1.3 Arabinogalactano extraído de *Anacardium occidentale* L.

O *Anacardium occidentale* L., conhecido como cajueiro, é uma planta nativa do Brasil, e levada a outros países ainda no período colonial por colonizadores portugueses e espanhóis, sendo atualmente encontrada em países como Brasil, Índia, China, Indonésia, Moçambique, Tanzânia, Sri Lanka e Vietnã. O gênero *Anacardium* é formado por árvores e arbustos e possui 20 espécies reconhecidas apenas na América Latina. A presença de grande quantidade de espécies selvagens sugerem que a costa do Nordeste brasileiro é o local de origem da *A. occidentale*, que foi a única espécie do gênero que alcançou importância econômica (NAIR, 2021). Essa espécie está, por exemplo, cadastrada no Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos do Sistema de saúde da Itália, estando seu caule, folhas, frutos e flores associadas ao tratamento de diabetes, infecções, hemorragias e diarreia (SIRACUSA et al., 2020).

O polissacarídeo extraído da goma do cajueiro, um arabinogalactano, foi nomeado como 'Policaju'. O mesmo é formado por uma cadeia principal de β -D-galactose ramificada com ligação β -(1 $\rightarrow$ 3) no O-6 formada por α -D-glicose, arabinose, ramnose e ácido glucurônico (Figura 3), e vem despertando atenção por ser de fácil obtenção e devido suas propriedades atóxica, hidrofílica, biocompatível e biodegradável (MONTEIRO et al., 2007; SOARES et al., 2014). Na literatura, o potencial do policaju tem sido relatado no processo de cicatrização e modulação efetiva do processo inflamatório em forma de hidrogel associado a quitosana (ARAGÃO-NETO et al., 2017), assim como matriz para imobilização de tripsina usando celulose (gaze) como suporte, gerando um curativo cutâneo, eficiente para uso em terapia clínica cicatrizante, sendo considerado como uma matriz adequada, barata e abundante (MONTEIRO et al., 2007). Na área alimentícia, quando aplicado como revestimento em mangas 'Tommy Atkins', o policaju proporcionou menor perda de peso em armazenamento refrigerado (4 °C), quando comparado ao grupo controle, demonstrando um efeito positivo na extensão da vida útil das mangas (SOUZA et al., 2010).

Figura 3 – Fórmula estrutural de segmento do arabinogalactano extraído de *Anacardium occidentale*.



Fonte: Adaptado de SOARES et al. (2014)

Além de sua aplicação médica, devido sua estrutura ramificada, esse polissacarídeo, que apresenta propriedades espessantes (KHEZERLOU et al., 2021), tem potencial para apresentar atividade emulsificante, tendo em vista que o aumento na viscosidade de uma solução é uma técnica considerada no processo de emulsificação (KALE e DEORE, 2017). Seu uso associado a galactomanana foi avaliado por Mendes et al. (2020) segundo sua atividade emulsificante, mostrando bons resultados no encapsulamento de óleo essencial de *Rosmarinus officinalis*.

2.1.4 Polissacarídeos do exsudato da *Schinopsis brasiliensis* Engl.

O gênero *Schinopsis* é composto por 14 espécies encontradas na América do Sul (SANTOS et al., 2018). Algumas espécies desse gênero destacam-se em diferentes aplicações, como por exemplo o extrato da *S. lorentzii* que foi utilizado como inibidor da corrosão para aço de baixo carbono (GERENGI e SAHIN, 2012); os taninos da *S. balansae* que foram eficientes ao controlar a deterioração fúngica de tinta acrílica (GÁMEZ-ESPINOSA et al., 2021); e o extrato fracionado da *S. brasiliensis* Engl. usado como inibidor de clones multirresistentes de *Staphylococcus aureus* (SARAIVA et al., 2013).

Em especial, a *S. brasiliensis* Engl. também conhecida como 'baraúna' ou 'braúna' é nativa do Brasil, especialmente encontrada em regiões semiáridas como no

bioma Caatinga (SETTE-DE-SOUZA et al., 2021), estando presente nos Estados de Pernambuco, Ceará, Bahia, Mato Grosso do Sul, e em países como Bolívia e Paraguai. É uma planta arbórea e espinhenta, os maiores exemplares dessa espécie atingiram 15 m, sendo uma das maiores árvores da Caatinga (CARVALHO, 2009). Com alta resistência à decomposição natural, essa espécie é muito utilizada na produção de móveis, possuindo grande valor econômico para região Nordeste do Brasil (LUCENA et al., 2021).

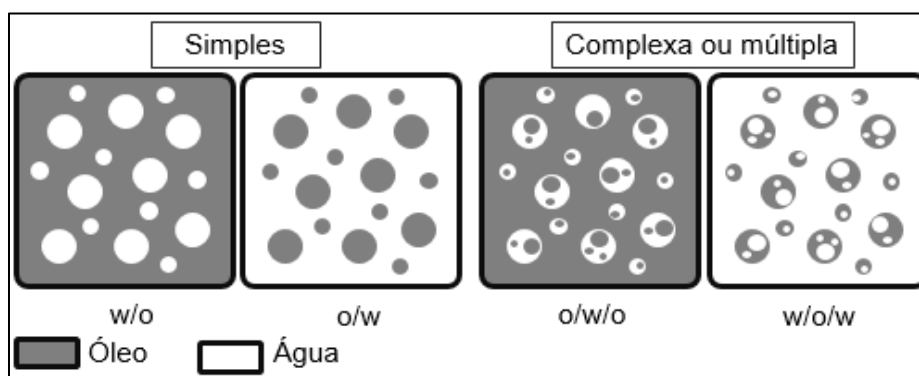
Diferentes partes da *S. brasiliensis* têm sido avaliadas quanto ao seu potencial biotecnológico tais como: o extrato hidroalcoólico da casca, que demonstrou atividade anti-inflamatória, antinociceptiva e antioxidante (SANTOS et al., 2018) e o extrato das folhas da *S. brasiliensis*, que demonstrou ação antibacteriana (SARAIVA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020), antioxidante e antiviral (SETTE-DE-SOUZA et al., 2021). Essa espécie produz uma goma que se forma naturalmente e em boa quantidade, no entanto, as propriedades tecnológicas dessa goma ainda são pouco estudadas. Diferentes gomas obtidas de árvores apresentam atividade emulsificante, tais como, a goma arábica (PHILLIPS & WILLIAMS, 2021), a goma guar e a goma xantana (CHIVERO et al., 2015), desse modo, a descoberta de novas fontes de gomas emulsificantes possui um apelo comercial que pode ser aproveitado.

2.2 EMULSÕES

Emulsões são dispersões coloidais termodinamicamente instáveis formadas por duas fases, dispersa e contínua, envolvendo líquidos imiscíveis, como água e óleo, amplamente usadas nas áreas farmacêutica, alimentícia e cosmética (KEDZIOR et al., 2020). Em função da hidrofiliicidade ou lipofiliicidade da fase dispersa, as emulsões são classificadas em simples e complexas ou múltiplas. As simples são emulsões de óleo em água (o/w), nas quais gotículas de óleo se mantêm dispersas em meio aquoso, e de água em óleo (w/o), constituídas de gotículas de água envoltas em um meio oleoso. As complexas ou múltiplas compreendem as emulsões de água em óleo em água (w/o/w), nas quais gotículas de água se encontram encapsuladas em gotículas de óleo presentes em um meio aquoso; e as emulsões de óleo em água em óleo (o/w/o), nas quais gotículas de óleo encontram-se envoltas em gotículas maiores de água imersas em meio oleoso (Figura 4). As emulsões podem atingir a estabilidade ao se formarem espontaneamente (VELAYATI e NOURI, 2020), caso contrário, deve

ser adicionado a ela uma substância capaz de manter uma aparência uniforme, um emulsificante (COX et al., 2021).

Figura 4 – Representação de tipos de emulsões quanto à natureza das fases contínua e dispersa.



Fonte: A autora

Baseado na física da fase dispersa, existem três tipos de dispersões, as espumas, que consistem na mistura de gases e líquidos; as suspensões, relacionadas à mistura de sólidos e líquidos; e as emulsões, que envolvem a inserção de um líquido num sistema líquido, sendo que para manter seu caráter disperso, é necessário que os mesmos sejam imiscíveis (GOODARZI et al., 2018).

Mesmo assumindo a existência de fases, visualmente é constatada apenas uma, esse efeito é obtido devido à natureza coloidal das emulsões. Sistemas coloidais são formados por gotículas gasosas, sólidas ou líquidas, com dimensões variando entre nanômetros e micrômetros, suspensas em outras substâncias (SMALYUKH, 2018). Nesse sentido, as emulsões são dispersões coloidais compostas por gotículas de tamanhos que variam de 0,1 a 10 μm , apresentando uma aparência turva de branco pálido (KALE e DEORE, 2017; YAMASHITA et al., 2017).

Trabalhos envolvendo emulsões na área alimentícia, por exemplo, relatam o gel de emulsão atuando na entrega controlada de ingredientes funcionais, como vitaminas, carotenoides, minerais e bioativos fenólicos, e apesar de seu uso parecer distante do cotidiano, esses géis são encontrados em forma de queijos, iogurtes, sobremesas lácteas e produtos reformulados derivados de carne (LU et al., 2019a). Na área farmacológica, estudo realizado por Yang et al. (2020b) traz o uso de emulsões como método de modelagem na produção de carreadores de drogas, cuja ampla aplicação advém da facilidade na produção da emulsão e na extração do carreador. Já na área dos cosméticos, sistemas emulsionados foram usados em

trabalhos com o de Silva et al. (2020d) na formulação de um protetor solar à base de óleo de noz de babaçu, apresentando alto fator de proteção. As emulsões também apresentaram aplicação no tratamento de águas residuais, utilizando a técnica de membrana líquida de emulsão na qual uma emulsão do tipo w/o/w promove a separação de contaminantes da água através da dispersão do mesmo na fase aquosa externa, seguido de transporte pelas gotículas oleosas até chegar à gota aquosa interna (HUSSEIN et al., 2019; KUMAR et al., 2019).

Devido a sua variada aplicação, para escolher o melhor tipo de emulsão de acordo com cada situação é necessária a avaliação sobre a interação entre as fases contínua e dispersa, sobretudo na escolha de seu emulsificante, substância responsável pela manutenção da estabilidade do sistema e que, segundo a regra de Bancroft, deve ter uma dispersibilidade relativamente alta na fase contínua a fim de obter uma emulsão estável (ZEMBYLA et al., 2020). Emulsificantes são descritos como moléculas cujas porções hidrofóbica e hidrofílica são responsáveis por reduzir a tensão interfacial entre líquidos imiscíveis (COX et al., 2021). Sua presença, na maioria dos casos, é indispensável para a produção eficiente de uma emulsão.

Algumas teorias podem ser utilizadas para explicar como as emulsões podem ser formadas, como as teorias da tensão superficial, da repulsão e da modificação da viscosidade. De acordo com a teoria da tensão superficial, quando a tensão entre as superfícies dos líquidos (tensão interfacial) é reduzida, a emulsão pode ser formada. A teoria da repulsão explica que certos emulsificantes produzem um filme ao redor das gotículas capaz de repelir uma das outras. Já a teoria da modificação da viscosidade explica que os agentes emulsificantes aumentam a viscosidade do meio, encapsulando as gotículas em suspensão em uma espécie de malha, impedindo seu movimento e consequentemente sua coalescência (KALE e DEORE, 2017), essa teoria pode estar mais associada a macromoléculas com poucos grupos carregados, como certos polissacarídeos.

Em geral, o uso de emulsões na área alimentícia e farmacêutica está associado ao encapsulamento, solubilização e distribuição controlada de substâncias bioativas, uma vantagem no uso de emulsões nesse sentido é poder utilizar compostos lipofílicos em emulsões do tipo o/w e hidrofílicos em emulsões w/o. No campo da nanotecnologia, emulsões w/o são utilizadas para produzir nanomateriais, como nanofibras, por meio da tecnologia da eletrofiação, melhorando a liberação de materiais hidrofílicos encapsulados (NIKMARAM et al., 2017).

Em alimentos, a Portaria Nº 540, de 27 de outubro de 1997 define emulsificante como uma substância responsável pela formação ou manutenção de uma mistura uniforme de duas ou mais fases imiscíveis no alimento (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1997), desse modo, é clara a importância desse aditivo alimentar na alteração da viscosidade e textura de produtos, afetando a sensação do mesmo no paladar (KIM et al., 2020). Entre os emulsificantes sintéticos mais usados na indústria alimentícia estão os polioxietileno de ésteres de ácidos graxos de sorbitano, no entanto, seu consumo prolongado leva à intoxicação do organismo. Seguindo tendências de consumo natural, é crescente o número de estudos que buscam moléculas naturais com capacidade emulsificante, tais como proteínas anfifílicas, fosfolípídeos e polissacarídeos (FLORES-ANDRADE et al., 2021).

2.3 TENSÃO INTERFACIAL

Um dos principais fatores que influenciam o comportamento de um sistema formado por líquidos diferentes é a tensão interfacial. Termodinamicamente, a mistura de dois líquidos resulta da separação de fases que ocorre quando as forças coesivas, que resultam da interação entre moléculas do mesmo líquido, superam as forças adesivas, advindas da interação entre as moléculas dos líquidos diferentes. Desse modo, a região interfacial entre os líquidos é um local onde as moléculas dos líquidos estão mais distantes do equilíbrio, nesse local, a energia por molécula em ambos líquidos é maior em comparação com sua massa. Durante o processo de produção da emulsão, a área interfacial aumenta em decorrência da formação das gotículas, e depois de produzida, é comum que o sistema tenda a minimizar essa energia interfacial, tornando a separar as fases. Desse modo, a tensão interfacial é o aumento de energia em excesso por unidade de aumento da área interfacial, quanto maior a tensão interfacial, maior a força motriz para reduzir essa área (CHEN et al., 2020b; HO ET AL 2022). A tensão interfacial varia com as características dos fluidos que compõem a interface, a concentração de surfactantes na interface e a temperatura da emulsão (STAN et al., 2009).

2.4 ESTABILIDADE DE EMULSÕES

Constituída de líquidos imiscíveis, a instabilidade termodinâmica é comumente

associada a emulsões, a estabilidade da emulsão está relacionada com a quantidade de energia que ela necessita para se formar, sendo que a tendência natural do sistema é retornar ao seu estado menos energético, provocando a separação das fases e consequentemente a redução da área interfacial que irá diminuir a energia do sistema (ISMAIL et al., 2019).

A estabilidade de uma emulsão é definida pela sua capacidade de resistir a mudanças em suas propriedades com o passar do tempo (VELAYATI e NOURI, 2020). Apesar de geral, o termo estabilizante refere-se a compostos capazes de manter o estado físico-químico de uma emulsão, ele confere viscosidade à fase contínua, reduzindo, desse modo, a interação entre as gotículas. Já os emulsificantes são adsorvidos na superfície das gotículas formando um filme, e por função de suas características químicas, impedem a fusão das gotículas, sua atividade promove a estabilização da emulsão, e por isso, em certos casos, o termo emulsificante se confunde com estabilizante (ZEMBYLA et al., 2020).

A viscosidade da fase contínua influencia na estabilidade de emulsões numa relação diretamente proporcional, desse modo, quanto mais viscosa for a fase contínua, mais estável a emulsões se torna (CAI et al., 2019). Outros fatores diretamente associados à estabilidade das emulsões são as propriedades da água e do óleo utilizados e suas respectivas frações na emulsão, taxa de mistura ou tensão de cisalhamento utilizada, quantidade de emulsificantes e de energia livre do sistema e sua temperatura (ISMAIL et al., 2019). Certas propriedades podem ainda ser consideradas para verificar a estabilidade da emulsão, como o tipo de estabilização do sistema, seu índice de polidispersividade, tamanho das gotículas emulsionadas e potencial ζ .

2.5 MECANISMOS DE EMULSIFICAÇÃO

Emulsões podem ser obtidas por duas técnicas principais, a cominuição e a condensação. Na cominuição, ou destruição/fragmentação, é utilizada força mecânica ou pressão para quebrar a fase dispersa em gotículas menores, já na condensação, a transição de fase termodinâmica atua na formação das gotículas. A cominuição é o método mais utilizado, nele, fatores como temperatura, velocidade e tempo de agitação, pH, tensão interfacial e reologia podem afetar o processo. A coalescência e ruptura das gotículas são fatores determinantes para definir o tamanho e a

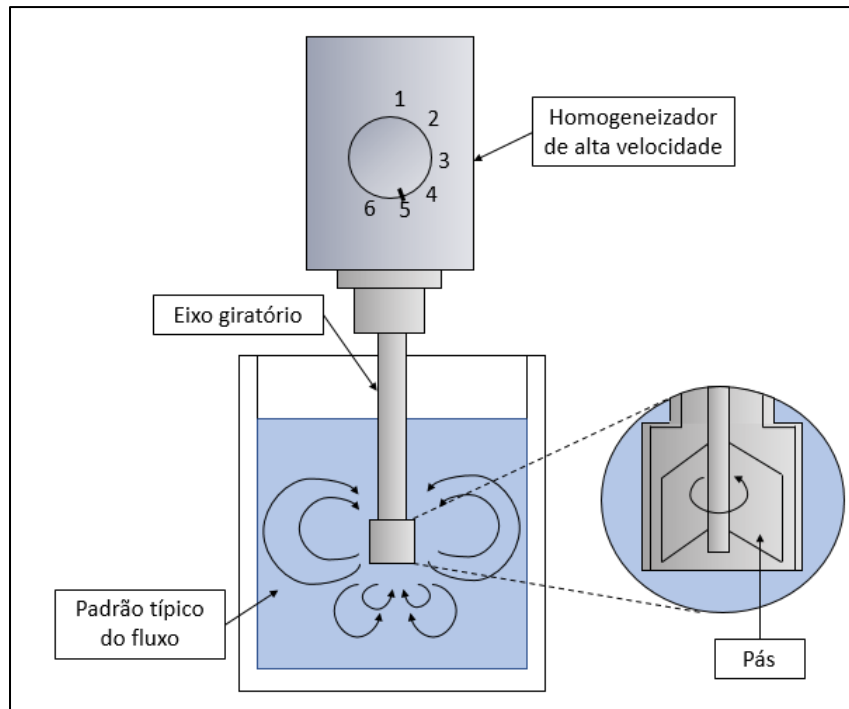
distribuição dos tamanhos de gotículas utilizado nesse método. Duas forças atuam na quebra das gotículas, são elas a interfacial e a disruptiva, para que haja o rompimento, é necessário que a força externa (disruptiva) seja maior que a força interfacial, sabe-se ainda que com a diminuição do tamanho das gotículas e aumento da tensão interfacial, é necessário aplicar uma maior força disruptiva (ANGARDI et al., 2022).

Diversos aparelhos podem ser utilizados para emulsificar uma dispersão por cominuição, método que visa a redução de tamanho de partículas, operando em modo contínuo ou em lotes, entre eles, o homogeneizador de alta velocidade, de alta pressão, sonda ultrassônica, microfluidização e processamento por membrana. Cada método apresenta vantagens específicas, o ultrassom, por exemplo, é uma escolha ecologicamente interessante e apresenta boa eficiência energética (ZHOU et al., 2021). Antes de considerar o método de emulsificação é necessário atentar-se ao tipo de emulsificante utilizado. Se comparado a emulsificantes sintéticos, os naturais geralmente necessitam de métodos de alta energia para formar emulsões, como homogeneização em alta pressão e velocidade, microfluidizador e ultrassom (ZHOU et al., 2021).

2.5.1 Homogeneizador de alta velocidade

Homogeneizadores de alta velocidade são intensamente utilizados na indústria alimentícia, em escala laboratorial e industrial. Esses equipamentos são formados por um motor acoplado a um rotor com eixo giratório e uma cabeça de mistura formada por pás (Figura 5), cujo formato pode variar em hélices e turbinas, por exemplo. Devido a conversão da energia mecânica em térmica, o uso desses agitadores geralmente leva ao aumento da temperatura da emulsão, desse modo, para utilizar componentes sensíveis a altas temperaturas é necessário utilizar um mecanismo para controlar a temperatura do recipiente. Esses misturadores são mais utilizados para produzir emulsões de baixa ou média viscosidade, e geralmente, o tamanho das gotas produzidas diminui com o aumento da velocidade e tempo de agitação, alcançando de 1 a 10 μm . Os componentes da emulsão (líquidos imiscíveis, emulsificante e outro componente bioativo, por exemplo) podem ser adicionados no início da agitação ou sequencialmente para melhorar a propriedade dispersiva e reduzir o tempo de homogeneização (MCCLEMENTS, 2015).

Figura 5 – Representação de homogeneizador de alta velocidade.

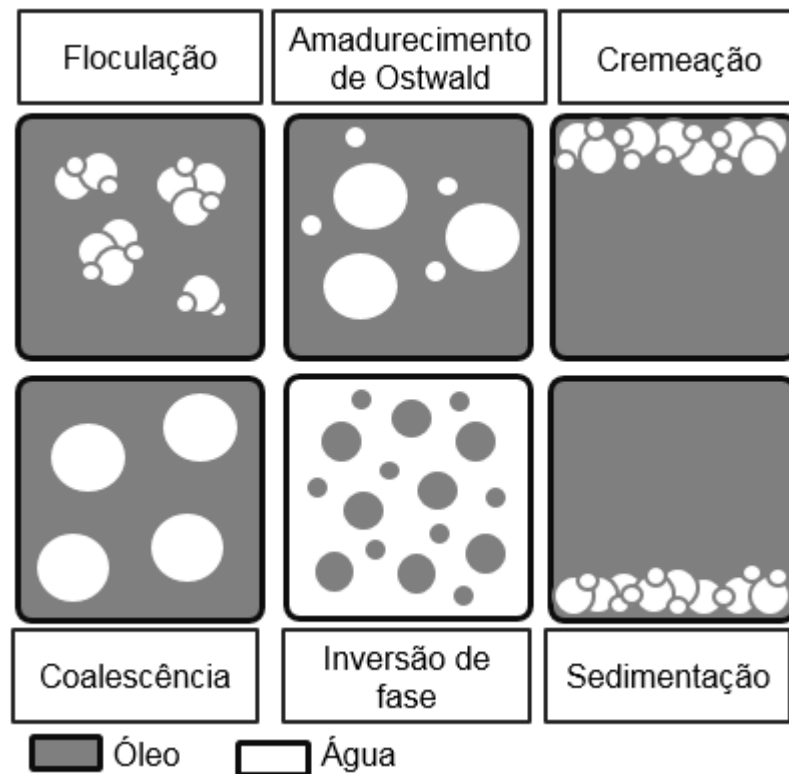


Fonte: Adaptado de MCCLEMENTS (2015).

2.6 PROCESSOS QUE DESESTABILIZAM EMULSÕES

Depois de obtida a emulsão estável é importante ressaltar a importância de sua manutenção, evitando a separação das fases, que pode ocorrer por sedimentação, coalescência, floculação, inversão de fase, cremação e amadurecimento de Ostwald (Figura 6) (YAMASHITA et al., 2017), levando à perda da característica dispersiva. Para atingir a estabilidade cinética ao longo do tempo em um sistema emulsionado é preciso que o número de gotículas, a distribuição de seus tamanhos e seu arranjo permaneçam constantes durante um determinado período (KHEDR e STRIOLO, 2019). Desse modo, é necessário entender quais processos são responsáveis por desestabilizar uma emulsão. Em geral, o processo de demulsificação inicia com a floculação, sedimentação ou cremação, seguida de Amadurecimento de Ostwald ou cremação e por fim a separação de fases.

Figura 6 – Processos responsáveis pela desestabilização de emulsões.



Fonte: Adaptado de TADROS (2013).

2.6.1 Coalescência

A coalescência é um processo que foi descrito inicialmente por Shinnar e Church (1960) pelo modelo de drenagem por filme que ocorre em três fases, na primeira, ao ocorrer proximidade entre as gotículas, uma pequena quantidade de líquido fica presa entre elas, na segunda, ocorre a coesão entre as gotículas, que permanecem impedidas de coalescer até que esta fina película líquida atinja uma espessura crítica, sendo enfim drenada, e na terceira fase, as forças atrativas entre as gotículas rompem o filme, resultando na coalescência (SHINNAR e CHURCH, 1960).

O processo descrito anteriormente baseia-se no contato entre gotículas, outras descrições levam em consideração sua colisão. Howarth (1964) explica que a probabilidade das gotículas coalescerem depende do impacto entre as gotículas em colisão. Posteriormente, Lehr et al. (2002) trazem o modelo de velocidade de aproximação crítica, baseado em observações experimentais, no qual a eficiência da

coalescência depende de uma baixa velocidade de colisão entre as gotículas. Levando em consideração que nem todas as colisões levam as gotículas a coalescer, a frequência de coalescência é avaliada através da frequência de colisão e eficiência de coalescência (LIAO e LUCAS, 2010).

Desse modo, a coalescência é a fusão entre duas ou mais gotículas da emulsão, também chamada de coalescência gota-gota, esse é um processo irreversível e é considerada uma etapa essencial no processo de demulsificação. Ela ocorre geralmente pela alta taxa de floculação, ausência de um filme interfacial rígido, baixas concentração de óleo, baixa viscosidade interfacial e alta temperatura. A taxa de coalescência varia com a natureza do processo de emulsificação, como o tamanho das gotículas dispersas, amplitude da diferença de densidade entre as fases, viscosidade da fase contínua e presença de emulsificantes em quantidade suficiente, além disso, forças como a mecânica, coloidais hidrodinâmicas e gravitacionais que agem sobre as gotículas também influenciam na coalescência (ANGARDI et al., 2022).

2.6.2 Floculação

A floculação pode ser descrita como o desvio de uma estrutura coloidal estável. Uma emulsão diluída, ou seja, com baixa densidade de gotículas, está floculada quando as gotículas estão dispersas de modo não aleatório, quando elas se concentram numa porção específica no meio. Quando a emulsão está consideravelmente concentrada, as gotículas têm maior probabilidade de estarem próximas umas das outras, portanto, para ser considerada floculada, nesse tipo de emulsão, a função de distribuição das gotículas difere daquela de uma dispersão em que as gotículas estejam separadas, de modo que as superfícies das gotículas adjacentes estejam provavelmente mais próximas do que o esperado com base em resultados anteriores (DICKINSON, 2010).

A floculação pode ocorrer devido a interações entre moléculas presentes na superfície das gotículas, por forças de van der Waals, por exemplo, e pelo movimento Browniano. Nesse processo, as gotículas inicialmente mantêm sua integridade, ou seja, apesar de se aproximarem formando aglomerados, elas não coalescem num primeiro momento (ANGARDI et al., 2022). No entanto, com o tempo e devido colisões constantes entre as gotículas a floculação pode resultar na coalescência em glóbulos maiores, resultando numa separação total de fases. Essas colisões também são

provocadas pelo movimento Browniano e varia com a velocidade de agitação (FRANZOL e REZENDE, 2015).

2.6.3 Inversão de fase

Influenciado pela coalescência, a inversão de fase pode ocorrer, por exemplo, transformando uma emulsão do tipo óleo em água em uma emulsão do tipo água em óleo, há dois mecanismos capazes de gerar essa conversão, ambos ocorrem durante a agitação da emulsão, sendo que no primeiro caso, gotículas da fase contínua são inseridas nas gotículas da fase dispersa devido a agitação, num processo chamado de inversão de fase de transição. Já no segundo caso, ocorre o aumento do volume da fração dispersa pela evaporação da fase contínua ou pelo bombeamento da emulsão por espaços estreitos (WHITBY e WANLESS, 2016).

2.6.4 Cremeação e sedimentação

Ambos processos ocorrem pela diferença de densidade entre as gotículas e a fase contínua, pelo desequilíbrio entre as forças externas que atuam sobre as gotículas (força gravitacional ou centrífuga) e o movimento Browniano das gotículas. O desequilíbrio de forças cria diferentes gradiente de concentração, gotículas com menor densidade em relação ao meio, como em emulsões do tipo óleo em água, movem-se para o topo da emulsão formando uma região rica em gotículas (creme), já na sedimentação, as gotículas possuem densidade maior do que a fase contínua, como em emulsões do tipo água em óleo, levando à deposição de gotículas na porção inferior do frasco contendo a emulsão (ANGARDI et al., 2022).

O tempo de separação dessas camadas mais e menos densas em relação à quantidade de gotículas pode ser explicada por certos parâmetros como a velocidade de sedimentação das gotículas. A cremeação e a sedimentação são precursores da coalescência, no entanto, não representam uma quebra real da emulsão, pois as gotículas, mesmo que mais concentradas no topo ou no fundo do frasco, ainda se mantêm separadas (ANGARDI et al., 2022).

2.6.5 Amadurecimento de Ostwald

A diferença de pressão entre as fases é outro fator de desestabilização de emulsões pois a pressão a que o fluido está submetido dentro da gota é superior àquela fora da gota. Essa diferença de pressão pode ser calculada pela equação de Laplace (Equação 1) para esferas, como as gotículas.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

Onde ΔP é a diferença de pressão, γ é uma constante, a tensão interfacial, e r é o raio da gotícula. De acordo com essa equação, a variação de pressão é diretamente proporcional à tensão interfacial, e inversamente proporcional ao raio da gotícula, desse modo, quanto maior a tensão interfacial entre os fluidos, maior a probabilidade de as gotas serem desfeitas e seu conteúdo liberado na fase contínua. E gotas menores apresentam maior chance de serem desfeitas, pois a pressão dentro da gota é maior do que a pressão do meio, a insolubilidade do composto faz com que ele migre para a superfície ou fundo do recipiente (dependendo de sua densidade) ou provoque um efeito chamado de Amadurecimento de Ostwald ou desproporcionalidade, no qual esse conteúdo extravasado de gotículas menores seria incorporado a gotículas maiores, aumentando cada vez mais seu volume até que provoquem a separação total de fases (KHEDR e STRIOLO, 2019; STAN e TANG, 2009; KARAMAN et al., 2004; ANGARDI et al., 2022).

A relação entre a solubilidade do fluido da fase dispersa na fase contínua e o tamanho da gota pode ser descrita pela equação de Kelvin (Equação 2).

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (2)$$

Tomando como exemplo uma emulsão do tipo o/w, $c(r)$ representa a solubilidade aquosa do óleo que está contido em uma gotícula de raio r , $c(\infty)$ representa a solubilidade na interfase aplanar, γ é a tensão interfacial entre os líquidos, V_m é o volume molar da fase dispersa, R é a constante do gás e T , a temperatura em Kelvin. De acordo com essa equação é possível inferir que a relação entre o raio da gota e a solubilidade é inversamente proporcional, desse modo, gotículas menores são dissolvidas na fase contínua e incorporadas em gotas maiores através de condensação, esse efeito visa diminuir a área interfacial total, o que promove estabilidade ao sistema (KHEDR E STRIOLO, 2019).

Para evitar o amadurecimento de Ostwald é necessário analisar a fundo a

emulsão a fim de assegurar que a pressão a qual a fase dispersa está submetida dentro da gotícula impossibilite seu extravasamento na fase contínua (SHAH et al., 2008).

2.7 CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS EMULSIONADOS

2.7.1 Reologia

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. No estudo de emulsões, ela é utilizada para estudar o fluxo ou deformação de fluidos ou sólidos emulsionados quando submetidos à determinada força, sendo assim, é possível otimizar propriedades físico-químicas e, em caso de produtos alimentícios, agregar valor nutricional e melhora na textura (ZHU et al., 2019).

O estudo reológico de um material pode promover o conhecimento de sua estrutura física e química, servir de meio comparativo entre materiais diferentes, modelar seu comportamento dinâmico e de fluxo de acordo com as propriedades reológicas obtidas e analisar fenômenos reológicos como a transição sólido-líquido e o efeito Weissen-Berg, parâmetros estes que podem ser importantes comercialmente (SHAKEEL et al., 2019). Dados reológicos também são úteis para descrever a qualidade de um produto em cálculos que envolvam conceitos de fluxo do fluido, como pasteurização, evaporação, secagem e processamento asséptico (MEDEIROS et al., 2020).

Através da reologia é possível descrever a formação e evolução de uma emulsão utilizando suas propriedades viscoelásticas para determinar as estruturas das gotículas e suas interfaces no decorrer do tempo (LU et al., 2019b). Desse modo, ao utilizar emulsificantes cuja atividade está associada à modificação da viscosidade, o estudo reológico ajuda a compreender o comportamento da molécula quanto à sua atividade emulsificante.

3.7.2 Atividade e estabilidade emulsificante e de espuma

Existem diferentes modos de caracterizar uma emulsão segundo sua estabilidade, testes de atividade e estabilidade emulsificante e espumante são simples e rápidos e dão informações interessantes sobre a qualidade das emulsões. A

atividade e estabilidade emulsificante são parâmetros importantes na caracterização de um emulsificante e os polissacarídeos em geral apresentam bons resultados, por exemplo, a goma da maçã madeira, demonstrou atividade e estabilidade emulsificante desse material a 98,2% em concentrações de 0,75 % (p/v), e investigações envolvendo goma xantana, goma arábica e goma de pêssego sugerem que a capacidade emulsificante de certos polissacarídeos está associada a sua estrutura química, isto é, polissacarídeos ramificados são mais eficientes em promover uma atividade emulsificante (JINDAL et al., 2013).

Durante a agitação para produção da emulsão, pode ocorrer a formação de uma camada de espuma, que pode persistir por um tempo ou ser desfeita logo após cessado o movimento. A formação e manutenção de espumas estão associadas à ligação da dispersão com proteínas presentes na amostra e com o aumento do pH, pois, nesse caso, em um meio com alta concentração de hidroxilas livres, a repulsão entre as moléculas aumenta e os polissacarídeos tendem a se mover para a interface, estabilizando a espuma (SCIARINI et al., 2009). A presença de espuma pode ser esperada ou indesejada dependendo do produto a ser desenvolvido.

2.7.3 Índice de cremeação e avaliação visual

Durante o armazenamento prolongado, é comum que as gotículas de óleo dispersas, em uma emulsão do tipo óleo em água, movam-se para a parte superior do frasco devido a diferença na densidade entre os líquidos, dividindo o sistema em uma camada superior de creme com aspecto opaco, geralmente esbranquiçado e rico em gotículas, e uma camada inferior de soro, com aspecto turvo e pobre em gotículas. Desse modo, a cremeação é a separação de fases que ocorre devido à diferença de densidades, e que precede a separação total das fases, pois apesar de sua aparência bifásica, há, nessa camada superior, gotículas de óleo separadas. Já a camada de soro é composta por água e resíduos do emulsificante solubilizado. Dependendo da estabilidade da emulsão, essa camada de creme pode ser mais espessa ou ser formada mais rapidamente. Certos processos, como a floculação, também influenciam na estabilidade da emulsão e agilizam a formação da camada de creme (TAN et al., 2020).

O índice de cremeação é um ensaio que mede a capacidade de manutenção da dispersão coloidal, nele, a altura da camada de soro e a altura total da emulsão

são aferidas para determinar a estabilidade da emulsão. Especialmente, ao utilizar polissacarídeos como emulsificante, a baixa produção de creme no decorrer da análise em amostras sugere a formação de uma rede tridimensional capaz de reter as gotículas de óleo (UDOMRATI et al., 2016).

O acompanhamento do aspecto geral e microscópico das amostras por um determinado tempo também é importante para avaliar seu comportamento e aplicabilidade, sendo possível, por exemplo, classificá-las como emulsões convencionais, nano ou microemulsões. Dispersões com gotículas de tamanho micro ou nanométrico apresentam-se com aspecto claro, monofásico e pouco viscoso logo após a agitação, diferente das emulsões convencionais, que aparentam turbidez, caráter bifásico e maior viscosidade (KALE e DEORE, 2017). Essa classificação é importante para determinar a aplicação da emulsão, visto que nanoemulsões, por exemplo, são melhor aproveitadas na indústria farmacêutica, prevenindo o acúmulo de drogas em locais indesejados no corpo, e na indústria alimentícia, que utiliza nanoemulsões para proteger e controlar a taxa de liberação de compostos bioativos em alimentos (HO et al., 2022).

2.7.4 Espalhamento dinâmico de luz

As técnicas de espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering, DLS) baseiam-se nas medições do coeficiente de difusão translacional das gotículas da emulsão que é determinado pela análise da interação de um feixe de laser e uma emulsão. A espectroscopia de correlação de fótons e espectroscopia de deslocamento doppler são técnicas baseadas no DLS, nelas, quando uma gotícula da suspensão é atingida pelo laser, o mesmo irá se espalhar em diferentes direções e o equipamento irá analisar as flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo, geralmente 90°. Essa técnica também são usadas para monitorar movimentos que alterem a difusão translacional das gotículas e fenômenos de agregação de gotículas (MCCLEMENTS, 2015).

O DLS baseia-se no movimento Browniano das partículas ou gotículas, dispersas. Esse movimento aleatório é ocasionado pela colisão das gotículas com as moléculas solubilizadas no meio, portanto, para que seja usado o DLS é necessário que essas gotículas estejam dispersas em um meio. Gotículas maiores se movimentam mais lentamente se comparadas às menores, o coeficiente de difusão

translacional dessa gotícula está associado ao seu diâmetro e os principais fatores que afetam essa difusão são tamanho da gotícula, sua estrutura superficial, a concentração de gotículas e a presença de íons no meio (TOSI et al., 2020).

2.7.4.1 Tamanho de gotícula

O tamanho de gotícula ou gotícula fornece informações valiosas sobre o comportamento da emulsão. Quanto ao seu tamanho, é possível classifica-las em emulsões convencionais, microemulsões e nanoemulsões. As emulsões convencionais são formadas por gotículas com diâmetro entre 0,1 e 100 μm , sua aparência é turva e bifásica, apesar de uniforme, e apresenta viscosidade maior quando comparada as demais, e elevada tensão interfacial, tornando-a termodinamicamente instável. As micro e nanoemulsões apresentam gotículas com diâmetro entre 1 e 100 nm, com aparência clara e monofásica, menos viscosas e baixa tensão interfacial, no entanto, enquanto as microemulsões são formadas espontaneamente, fazendo delas termodinamicamente estáveis, as nanoemulsões necessitam de agitação mecânica vigorosa, bem como as emulsões convencionais, tornando-as igualmente instáveis termodinamicamente (KALE e DEORE, 2017; YAMASHITA et al., 2017),

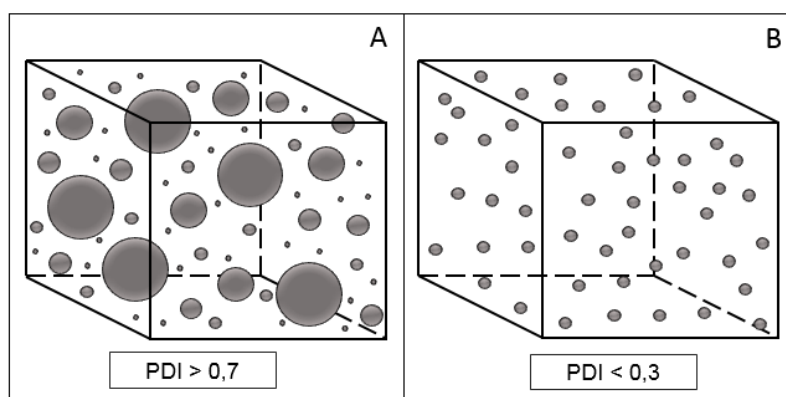
Em emulsões estáveis, o tamanho de gotícula pode ser controlado pela velocidade de agitação, quanto maior a velocidade, menor o diâmetro das gotículas na emulsão, isso ocorre porque com uma agitação mais vigorosa, as gotas maiores são quebradas em gotículas menores encapsuladas pelo emulsificante produzindo uma emulsão cada vez mais fina e estável (MCCLEMENTS, 2015). A velocidade de agitação impacta diretamente na quantidade e disposição de gotículas. Três eventos de colisão primária entre gotículas em emulsões são registrados dependendo da velocidade de agitação e tamanho das gotículas, a divisão, o escorregamento e a coalescência. Durante a agitação, sob alta velocidade de colisão entre as gotículas ocorre a divisão de gotas em gotículas menores (divisão), que podem voltar a se fundir (escorregamento) de modo aleatório. Depois de cessada a agitação, as gotículas continuam em movimento, no entanto, em velocidade menor, o que favorece a coalescência, ou fusão de gotas (HO et al., 2022).

2.7.4.2 Índice de polidispersão

O termo 'polidispersividade' é usado para descrever o grau de não uniformidade de uma distribuição de tamanhos de gotícula (NOBBMANN, 2017), sendo o Índice de polidispersividade (PDI) um valor numérico que representa a distribuição dos tamanhos de gotícula em uma amostra, esse valor varia entre 0,0, indicando uma amostra com uma população de gotículas uniforme, e 1,0, para amostra com gotículas altamente polidispersas com ampla variação no tamanho (Figura 7). A polidispersividade pode ser aferida segundo dois princípios, de acordo com o peso molecular da amostra de interesse, utilizando, para tanto, cromatografias de exclusão de tamanho e de permeação em gel; e pela técnica DLS, cuja propriedade de interesse é a distribuição do tamanho de gotículas, nela, são descritas quantas gotículas existem em cada "segmento" de tamanho, sendo esses segmentos a faixa de tamanhos de gotículas na amostra (DANAEI et al., 2018).

O DLS indica a quantidade de luz que é espalhada a partir dos segmentos de diferentes tamanhos. O tamanho médio das gotículas e o desvio padrão podem ser obtidos por análise estatística de distribuição e a razão entre esse desvio e a média é chamada de polidispersividade relativa. Para obter esses valores, o equipamento opera em um esquema de ajuste exponencial, pelo método cumulante para obter um tamanho médio geral de gotícula e uma polidispersividade geral. Levando em conta uma distribuição gaussiana teórica, essa polidispersividade geral seria a polidispersividade relativa da amostra, sendo expressa em forma do índice de polidispersividade (NOBBMANN, 2017).

Figura 7 – Representação de amostras com distribuição de tamanho de gotícula polidispersa, com PDI elevado (A); e tamanho de gotícula monodispersa, com PDI baixo (B).



Fonte: Adaptado de DANAEI et al. (2018)

Para obter uma emulsão estável é ideal que suas gotículas apresentem tamanhos uniformemente distribuídos na fase contínua. Obter gotículas com tamanhos aproximados é desejável para evitar o amadurecimento de Ostwald, reduzindo a diferença de pressão efetiva de Laplace que ocasiona a transferência de massa de gotículas menores para as maiores (HO et al., 2022), eventos como esse aumentarão a coalescência entre gotículas que ocasionará na separação total das fases (KHEDR e STRIOLO, 2019).

Para determinar o valor de referência de uma amostra, valor tal considerado para uma dispersão estável, é necessário considerar sua aplicação, devido a variada aplicabilidade de sistemas emulsionados, é notável certa diversidade desse valor. No desenvolvimento de lipossomas para a entrega de drogas, por exemplo, é considerado aceitável um PDI igual ou inferior a 0,3, já na produção de nanopartículas baseadas em polímeros, um PDI considerado ideal é aquele igual ou menor a 0,2. Certos setores como a indústria alimentícia e de cosméticos ainda não dispõem de normas e diretrizes específicas e efetivamente direcionadas para determinar a faixa ideal de PDI em seus produtos (DANAEI et al., 2018), no entanto, é notável que obter um PDI cada vez menor está relacionado à produção de uma emulsão cada vez mais estável, pois emulsões que apresentam muitas populações de gotículas com diferentes tamanhos tendem a promover eventos como o Amadurecimento de Ostwald, a coalescência e, posteriormente, a separação das fases (KHEDR e STRIOLO, 2019).

Em 2009, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) considerou obsoleto o termo polidispersividade, recomendando que o mesmo fosse substituído por 'dispersidade', a ser utilizado para descrever a distribuição de massas, bem como a dispersão de coeficiente de difusão e dispersão do diâmetro de amostras poliméricas e não poliméricas (GILBERT et al., 2009). No entanto, a literatura atual vem mantendo o termo polidispersividade, motivo pelo qual o mesmo foi utilizado neste trabalho.

2.7.5 Potencial ζ

Durante a formação da emulsão, as gotículas produzidas ficam envoltas pelo emulsificante, que se mantém adsorvido na interface entre os líquidos formando uma película ao redor da gota. Dependendo do tipo de emulsificante, essa película pode

ser neutra, carregada positivamente ou negativamente. Polissacarídeos com habilidade tensoativa podem apresentar uma carga elétrica dependendo dos grupos funcionais ao longo de sua cadeia principal, consequentemente, as gotículas formadas também podem apresentar carga elétrica variando com o tipo de molécula ionizável presente e o pH da fase aquosa. Essa carga elétrica pode ser avaliada pela densidade de carga superficial (σ), que representa a quantidade de carga elétrica por unidade de superfície da gotícula, e pelo potencial zeta (ζ). O potencial ζ é o potencial efetivo da superfície de uma gotícula suspensa em um meio, levando em consideração que as espécies carregadas no meio possam adsorver à superfície da gota e alterar sua carga líquida. O estudo da carga da gota na emulsão determina a natureza de suas interações com outros componentes carregados e na presença de um campo elétrico (MCCLEMENTS, 2015).

Gotículas com cargas semelhantes são repelidas, como todas as gotículas na emulsão estão revestidas com o mesmo emulsificante, portanto, apresentam a mesma carga elétrica (se o emulsificante for ionizado), é necessário apenas que essa carga seja suficientemente grande pra impedir a agregação das gotículas, valendo-se da teoria da repulsão (KALE e DEORE, 2017; MCCLEMENTS, 2015).

Valores aceitáveis de potencial ζ variam de acordo com sua aplicação, em um sistema de entrega de drogas por nanoemulsão, por exemplo, gotículas carregadas negativamente têm sua passagem facilitada por regiões mucosas no corpo carregadas negativamente, já uma carga líquida positiva garante a imobilização de gotículas na superfície celular evitando retrodifusão e aumento da captação celular (ZAICHIK et al., 2020). Um potencial ζ maior que $|30|$ mV foi apontado por Yang e Benita (2000) como uma faixa aceitável para produção de uma emulsão estável garantindo a criação de uma barreira de alta energia contra a coalescência de gotículas dispersas. A variação no nível de surfactante, co-surfactante e componente da fase oleosa foi responsável por tornar menos negativa uma emulsão cujo potencial zeta variou de -43 a -32 mV (ZHAO et al., 2010). Desse modo, considerar um valor de corte que configure a emulsão como estável é interessante, mas outros fatores podem influenciar esse parâmetro, como a própria carga superficial do emulsificante adsorvido na gotícula.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão apresentados na forma de artigo científico a ser submetido a revista Food Research International (fator de impacto: 6,475), qualis Capes CBI: B1, e um capítulo de revisão intitulado “Health applications of biodegradable polymer” aceito para publicação no livro “Biodegradable polymers: concepts and applications”, a ser editado por Taylor & Francis Group, LLC / CRC Press.

3.1 ARTIGO

Avaliação da propriedade emulsificante de diferentes polissacarídeos de plantas do Nordeste do Brasil em emulsões de óleo em água

Elisandra Cibely Cabral de Melo¹, Marthyna Pessoa de Souza², Rafaela de Siqueira Ferraz Carvalho³, Wilson Barros Junior⁴, Paulo Antônio Galindo Soares¹, Maria das Graças Carneiro da Cunha¹

¹*Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.*

²*Unidade Acadêmica de Medicina Veterinária, Centro de Saúde e Tecnologia Rural, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.*

³*Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami-LIKA, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.*

⁴*Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.*

3.1.1 Resumo

Polissacarídeos são macromoléculas naturais com potencial atividade emulsificante devido sua habilidade espessante. Nesse trabalho, a galactomanana (G) e a xiloglucana (X) extraídas das sementes de *Cassia grandis* e *Hymenaea coubaril* respectivamente, e o arabinogalactano extraído do exsudato de *Anacardium occidentale* (cajuero) denominado Policaju (P) e a goma bruta de *Schinopsis brasiliensis*, popularmente conhecida como Baraúna, (GB), foram testados em diferentes formulações óleo/água a fim de avaliar suas atividades emulsificantes, utilizando a goma arábica (GA) como controle positivo para comparação. As propriedades reológicas da GB e GA também foram avaliadas e os resultados

sugerem que a GB pode ser um excelente candidato a substituir outras gomas comerciais já utilizadas industrialmente. Para estudar a atividade emulsificante de cada amostra, um planejamento experimental em três etapas foi desenvolvido. Em cada etapa, parâmetros como a concentração da amostra, a concentração de óleo, a velocidade de agitação e o tempo de agitação, foram estudados. A avaliação das propriedades físico-químicas das emulsões indicou que a velocidade de agitação e a concentração de óleo foram as variáveis que mais influenciaram na estabilidade das emulsões. Independente do tipo de goma ou polissacarídeo, as emulsões que foram preparadas com a maior velocidade de agitação (25000 rpm) e menor concentração de óleo (1,0 % v/v), em geral, apresentaram menor tamanho de gotícula e índice de polidispersividade (PDI), e portanto, maior estabilidade. Contudo, as emulsões preparadas com a goma baraúna, galactomanana e xiloglucana na concentração de 0,4 % (p/v) foram estáveis por um período maior de tempo (28 dias) que as obtidas com a goma arábica ou policaju, com destaque para a xiloglucana sugerindo seu uso como emulsificante para produção de alimentos por requerer uma maior estabilidade em prateleira. Embora o policaju não tenha sido um agente emulsificante com boa estabilidade, novos estudos variando as condições de preparo podem melhorar os seus parâmetros de estabilidade. Em relação às emulsões obtidas com a goma da baraúna e com a galactomanana, com a otimização de parâmetros como velocidade e tempo de agitação, essas emulsões podem vir a apresentar potencial para serem utilizadas na produção de nanoemulsões para o desenvolvimento de fármacos para o tratamento de câncer que demandam emulsões ultrafinas.

Palavras-chave: *Cassia grandis*; *Hymenaea coubaril*; *Anacardium occidentale*; *Schinopsis brasiliensis*; emulsões; gomas e polissacarídeos; planejamento fatorial.

3.1.2 Introdução

Os polissacarídeos constituem o grupo mais diverso entre as macromoléculas biológicas (CHAKRABORTY et al., 2019). A caracterização desses compostos permite conhecer de modo mais detalhado suas propriedades físico-químicas, resultando na exploração dessas características em diversos processos industriais, como nas áreas de matérias e medicina, assim como principalmente na indústria alimentícia (FROTA et al., 2018).

Na área alimentar, polissacarídeos são frequentemente usados como agentes emulsificantes, espessantes, gelificantes e estabilizantes (ALBA et al., 2021, LI et al., 2021, RICHA et al., 2020), nesse sentido, sua ação emulsificante pode ser útil na formulação de carreadores de bioativos em alimentos (HO et al., 2022). Alguns desses polissacarídeos podem exibir ainda atividades antioxidantes (ZHU et al., 2020, KHAN et al., 2020, HAMED et al., 2020, ZENG et al., 2020) e antitumorais (LIAO et al., 2020, WU et al., 2021, LÓPEZ-LEGARDA et al., 2020). Essas atividades estão intimamente relacionadas às propriedades físico-químicas de cada molécula de polissacarídeo, como o tipo de resíduos de açúcar, a composição química, o peso molecular e grau de ramificação (MAITY et al., 2021).

Na indústria alimentícia, polissacarídeos, como a goma arábica, são muito utilizados como agentes emulsificantes na composição de produtos lácteos, aromatizantes e bebidas (CHEN et al., 2019). Emulsificantes são substâncias anfifílicas que possuem a capacidade de reduzir a tensão entre líquidos imiscíveis, mantendo-as adsorvidas numa interfase hidrofóbica-hidrófila (COX et al., 2021), eles podem ser de origem sintética ou natural, como certos polissacarídeos (FLORES-ANDRADE et al., 2021).

Atualmente, grande parte da goma arábica utilizada pelas indústrias brasileiras é importada de países como o Sudão, um dos maiores produtores desse produto, responsável pela produção de 80% da goma arábica do mundo (SULIEMAN, 2018). No Brasil, em 2013, foram importados 2000 toneladas desse produto, gerando custos de 5,8 milhões de dólares, valores que crescem a cada ano (LIMA et al., 2013). Esses dados revelam a importância desse tipo de produto agrícola para o país e justificam a necessidade de investimento em fontes alternativas emulsificantes naturais, reduzindo a dependência externa.

A flora brasileira é rica em espécies endêmicas que são promissoras fontes de polissacarídeos que podem ser utilizados em diferentes aplicações, entre elas, como emulsificante. Certos polissacarídeos de determinadas espécies foram relatados devido seu potencial tecnológico, tais como a galactomanana da *Cassia grandis* (ANDRADE et al., 2018), a xiloglucana da *Hymenaea courbaril* (ARRUDA et al., 2015; FARIAS et al., 2018) e o arabinogalactano extraído da *Anacardium occidentale* L. (SOUZA et al., 2010; ARAGÃO-NETO et al., 2017). Em geral, a estrutura química ramificada e/ou composição química desses polissacarídeos faz dessas moléculas potenciais emulsificantes em virtude da modificação da viscosidade em soluções

aquosas, propriedade associada à manutenção da emulsão (WANG et al., 2019). Além disso, a extração e estudo quanto a propriedades tecnológicas de gomas de plantas nativas do Brasil e comuns na Caatinga, como a *Schinopsis brasiliensis* (SETTE-DE-SOUZA et al., 2021) incentiva o estudo de espécies da região, que são tão pouco exploradas e conhecidas, mas possuem grande potencial (BARRETO-GARCÍA et al., 2021).

Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar os polissacarídeos extraídos das sementes de *C. grandis*, *H. courbaril* e do exsudado de *A. occidentale* e a goma bruta de *S. brasiliensis*, segundo seu potencial emulsificante em emulsões do tipo óleo/água.

3.1.3 Material e métodos

3.1.3.1 Materiais

Vagens de *C. Grandis* e *H. courbaril* foram coletadas, respectivamente, no município de Angelim, zona rural do Estado de Pernambuco (Brasil), e no Parque Nacional do Catimbau, município de Buíque, Pernambuco (Brasil). Os exsudatos de *A. occidentale* L. e da *Schinopsis brasiliensis* Engl. foram coletados respectivamente na costa ao sul do Estado de Pernambuco (Brasil) e na região do semiárido da cidade de Patos, Paraíba (Brasil). A goma foi adquirida da Dinâmica Química Contemporânea LTDA, (Indaiatuba/SP, Brasil). O óleo de soja (Mazola, Brasil) foi obtido em comercio local (Recife, Pernambuco, Brasil). Todos os demais reagentes foram de grau analítico.

3.1.3.2 Obtenção da goma e polissacarídeos

A extração da galactomana das sementes de *C. grandis* e a xiloglucana de *H. courbaril* foi realizada segundo a metodologia descrita por Albuquerque et al. (2014). A extração do arabinogalactano do exsudato de *A. occidentale* L. foi realizada segundo metodologia descrita por Souza et al. (2010). A goma bruta de *S. brasiliensis* Engl. foi utilizada *in natura*.

3.1.3.3 Quantificação de açúcares totais e teor proteico

Cada polissacarídeo teve sua concentração de carboidratos totais mensurada pelo método fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956), utilizando galactose (Merk, Alemanha) como padrão, e proteínas totais pelo método descrito por Bradford (1976), utilizando albumina sérica bovina (Merk, Alemanha) como padrão.

3.1.3.4 Caracterização reológica das gomas

As propriedades reológicas das soluções aquosas das gomas (30,0 e 40,0 % p/v) foram conduzidas em um reômetro controlado por estresse (Anton Paar MCR 301, Áustria) equipado com duas células de geometria do tipo placas paralelas e cones concêntricos com diâmetro de 25 mm e distância entre as placas e cones de 1 mm. As análises foram realizadas à temperatura (25 ± 2 °C) com 30 pontos de resolução.

3.1.3.4.1 Fluxo rotacional

Os testes de cisalhamento contínuo foram realizados em uma faixa de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de $1-1000 \text{ s}^{-1}$ para mensurar a viscosidade aparente (η). Os pontos foram adquiridos durante a coleta simultânea dos dados de viscosidade.

3.1.3.4.2 Fluxo oscilatório

As análises em modo oscilatório dinâmico foram realizadas variando o torque aplicado/frequência angular de deformação (ω) de 1 a 500 rad/s. As respostas das amostras nos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') foram registradas durante a varredura de frequência a uma taxa de aquisição de 5 s. A amplitude da taxa de deformação (γ) foi fixada em 0,2 %.

3.1.3.5 Planejamento experimental

As propriedades emulsificantes de cada amostra de polissacarídeo foram avaliadas conforme o planejamento experimental descrito na figura 8. Cada etapa foi realizada a fim de determinar as melhores condições de preparo das emulsões com

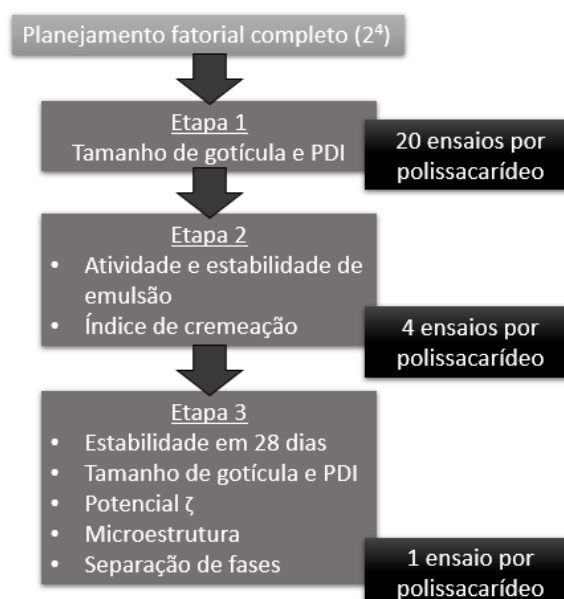
cada polissacarídeo estudado e selecionar a condição de preparo que produzisse uma emulsão óleo/água mais estável. Assim, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 (Tabela 1), onde as variáveis independentes avaliadas foram a concentração de polissacarídeo, concentração de óleo, velocidade de agitação e o tempo de agitação, para a obtenção das variáveis respostas que foram o tamanho de gotícula e o índice de polidispersividade (PDI) (Figura 8 – Etapa 1). Para estimar o erro puro foram realizados ensaios em quadruplicatas nos pontos centrais.

Após determinadas as melhores condições de preparo das emulsões para cada polissacarídeo, os ensaios que forneceram menores valores de tamanho de gotícula e PDI foram submetidos a testes de atividade emulsificante e cremeação (Figura 8 – Etapa 2), avaliando-se a atividade e estabilidade da emulsão e o índice de cremeação, respectivamente.

Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes usados no planejamento fatorial completo 2^4 .

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
1. Concentração de polissacarídeo (% p/v)	0,4	0,6	0,8
2. Concentração de óleo (% v/v)	1,0	2,0	3,0
3. Velocidade de agitação (rpm)	15000	20000	25000
4. Tempo de agitação (min)	3,0	5,0	7,0

Figura 8 – Etapas do planejamento experimental para avaliação das propriedades emulsificantes dos polissacarídeos.



Fonte: A autora (2022)

Finalmente, para determinar dentre os polissacarídeos estudados qual apresenta melhor atividade e estabilidade emulsificante, a melhor condição previamente selecionada nas etapas anteriores para cada polissacarídeo foi submetida a um ensaio de estabilidade durante 28 dias (Figura 8 – Etapa 3), avaliando o potencial zeta (mV), o tamanho de gotícula, o PDI, a microscopia óptica e a separação de fases nos dias 0, 7, 14, 21 e 28. Cada experimento foi realizado em triplicata e os resultados foram expressos como média $\pm$ desvio padrão.

3.1.3.6 Preparo das emulsões óleo/água

Inicialmente cada polissacarídeo [goma arábica (GA), goma baraúna (GB), galactomanana (G), xiloglucana (X) e Policaju (P)] foi solubilizado em água ultrapura, previamente filtrada em filtro Millipore 0,22 μ m (90 mm de diâmetro), com o auxílio de um UltraTurrax T-10-IKA, e mantido sob agitação durante 5 min a 15000 rpm. Em seguida, foi adicionado óleo de soja (Mazola) à solução do polissacarídeo, e a mistura foi mantida sob agitação em UltraTurrax para a obtenção da emulsão. As concentrações de cada polissacarídeo, concentração do óleo de soja, a velocidade de agitação no UltraTurrax e tempo de agitação utilizados foram pré-determinados através do planejamento fatorial completo 2^4 (Tabela 1).

3.1.3.7 Espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta (ζ)

O tamanho das gotículas em suspensão na emulsão óleo/água preparada com os diferentes polissacarídeos e seu índice de polidispersividade (PDI) foram determinados através de espalhamento dinâmico de luz utilizando um Zetasizer Nano ZS90 (ZEN3690, Malvern Instrument, U.K.). Inicialmente a emulsão foi diluída 1:100 em água ultrapura (filtrada em filtro Milipore 0,22 μ m), mantida em repouso por 30 min e então depositada em cubeta de vidro (PCS1115) para aferição do tamanho de gotícula (nm) e do PDI (DENG et al., 2020). Para cada leitura, foi utilizado o índice de refração do óleo de soja (1,47) a 25 °C com 120 s de tempo de equilíbrio e laser a um ângulo fixo de 90° (LIU et al., 2019). O erro relativo foi inferior a 2%. Para a determinação do potencial ζ , as amostras foram depositadas em uma cubeta descartável (DTS1060) e os valores foram calculados utilizando a equação de Smoluchowski (HUNTER, 1981). Os resultados foram expressos como média $\pm$ desvio

padrão de três medições.

3.1.3.8 Caracterização das emulsões

3.1.3.8.1 Atividade emulsificante e estabilidade da emulsão

Para a determinação da atividade emulsificante, a emulsão recém preparada foi centrifugada a 800 x g por 10 min. A razão entre o volume final da emulsão após separação do óleo (porção superior) pelo volume total da emulsão foi considerada a atividade emulsificante do polissacarídeo e expressa em porcentagem (SCIARINI et al., 2009):

$$\text{Atividade Emulsificante (\%)} = \frac{(\text{Volume da emulsão})}{(\text{Volume total})} \times 100$$

Para avaliar a estabilidade da emulsão, a mesma foi aquecida a 80 °C por 30 min em banho maria, e após atingir temperatura ambiente (25±2 °C), foi centrifugada a 800 x g por 10 min. A razão do volume final da emulsão após centrifugação pelo volume total da emulsão, expressa em porcentagem corresponde à estabilidade da emulsão (SCIARINI et al., 2009):

$$\text{Estabilidade da emulsão (\%)} = \frac{\text{Volume final da emulsão (mL)}}{\text{Volume total (mL)}} \times 100$$

3.1.3.8.2 Índice de cremação

As emulsões foram produzidas em frascos de vidro (23 mm de diâmetro) com tampas rosqueadas e armazenadas a 10 °C em refrigerador durante sete dias conforme descrito por UDOMRATI et al. (2016). Devido a diferença de densidade entre o óleo e a água, uma camada de creme, composta por gotas de óleo, é formada na porção superior do frasco. A porção inferior apresenta uma camada de soro, composta de água e resíduos do polissacarídeo não incorporados à emulsão. Passados os sete dias de armazenamento, a altura das camadas de creme e de soro foram aferidas por meio de régua e o índice de cremação foi calculado através da razão entre a altura da camada de soro pela altura da emulsão, multiplicado por 100, conforme a fórmula:

$$\text{Índice de cremeação (\%)} = \frac{\text{Altura do soro (cm)}}{\text{Altura da emulsão (cm)}} \times 100$$

3.1.3.8.3 Microestrutura

A microestrutura das emulsões foi observada por microscopia óptica. Para tanto, 5,0 µL da emulsão recém produzida foi depositada em lâmina para microscopia, coberta por lamínula e observada na objetiva de 40 x.

3.1.3.8.4 Estabilidade ao longo do tempo

As emulsões (4,0 mL) foram armazenadas sob refrigeração (10±2 °C) em tubos de vidro rosqueados durante 28 dias. Nos dias 0, 7, 14, 21 e 28, foram avaliados o tamanho de gotícula, PDI, potencial ζ, microestrutura e separação de fases óleo/água das emulsões.

3.1.3.9 Análise estatística

Os gráficos de pareto e de superfície do planejamento fatorial completo 2⁴ foram analisados através do programa Statistica 7,0 (SatSoft Inc., 2004, Tulsa, OK, E.U.A.), por meio de análise de variância (ANOVA) com p ≤ 0,05. Toda a análise de dados dos ensaios de caracterização foi realizada através do programa GraphPad Prism 8.0 (Graphpad Software, Inc), por meio de ANOVA seguido de teste de Tukey, com p ≤ 0,05.

3.1.4 Resultados e Discussão

3.1.4.1 Purificação dos polissacarídeos

A concentração de carboidratos totais e de proteínas dos polissacarídeos purificados está representado na Tabela 2. Todos os polissacarídeos estudados apresentaram alto teor de carboidratos (> 75 % p/p). Os conteúdos de carboidratos e proteínas para P, X e G, estão de acordo com os obtidos por SOUZA et al. (2010), ARRUDA et al. (2015) e ALBUQUERQUE et al. (2014), respectivamente. As gomas brutas de baraúna (GB) e arábica (GA) diferiram muito entre si no conteúdo de carboidratos. Como observado na tabela 2, apesar das gomas apresentarem relativamente a mesma concentração de proteínas, GB apresentou um teor de mais

de 60 % de carboidratos que a GA. As gomas polissacarídicas obtidas de espécies vegetais diferem muito entre si no seu conteúdo de carboidratos e proteínas, principalmente devido à influências sazonais, condições ambientais (YAZDI et al., 2021) e ao genótipo da espécie (LIU et al., 2016).

Em relação ao teor proteico, X apresentou maior porcentagem de proteína (8,04 % [p/v]), e a GA, a menor (3,96 % [p/v]). O conteúdo proteico de pectinas extraídas da casca da manga utilizadas na produção de emulsões variou de $1,86 \pm 0,05$ a $4,33 \pm 0,08$ % p/v (DENG et al., 2020). Já BAI et al. (2017) avaliaram a atividade emulsificante de diferentes gomas e reportaram 3,2 % p/v de proteína em goma arábica comercial (Belcamp, MD), 2,9 % p/v de proteína em pectina extraída da beterraba e 6,3 % p/v em goma de fibra de milho. LIU et al. (2019) ressaltam a importância da presença de pequenas quantidades de proteínas em associação com polissacarídeos melhorando suas propriedades funcionais ao aumentar sua atividade emulsificante.

Tabela 2. Concentração de carboidratos totais e conteúdo de proteico presente na galactomanana extraída de *C. grandis* (G), na xiloglucana extraída de *H. courbaril* (X), no arabinogalactano extraído de *A. occidentale*, denominado 'Policaçu' (P), na goma da baraúna extraída de *S. brasiliensis* (GB) e na goma arábica (GA).

Amostra	Teor de carboidratos totais	Teor proteico
	[%(p/p)]	[%(p/p)]
GA	$34 \pm 0,02$	$3,96 \pm 0,01$
GB	$97 \pm 0,03$	$4,46 \pm 0,04$
G	$94 \pm 0,09$	$5,46 \pm 0,01$
X	$88 \pm 0,02$	$8,04 \pm 0,01$
P	$75 \pm 0,03$	$4,38 \pm 0,01$

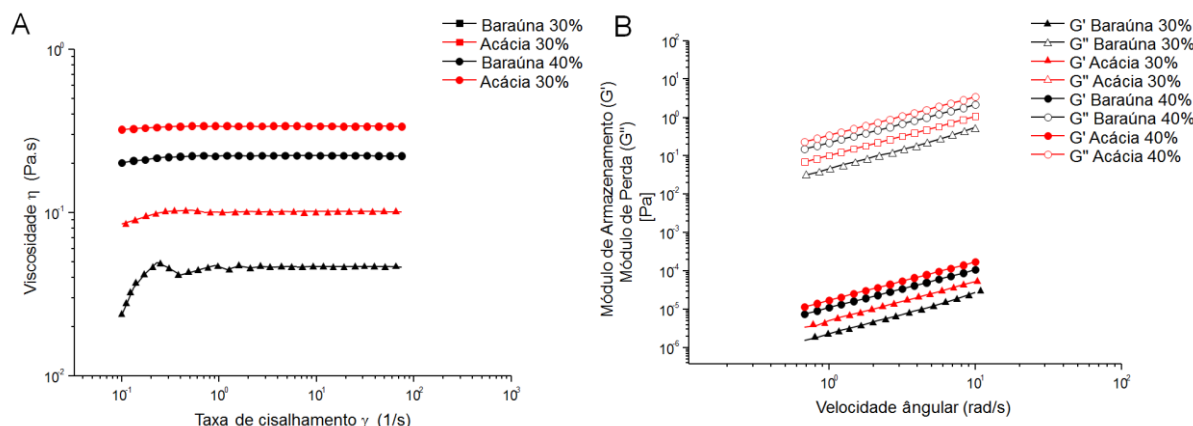
A presença de proteínas na goma arábica está intimamente associada a sua atividade emulsificante. Devido a natureza anfifílica das proteínas, estas são utilizadas na emulsão para ancorar as gotículas de óleo da na interface óleo/água enquanto a porção polissacarídica do emulsificante se mantém no meio aquoso impedindo a agregação das mesmas através de uma combinação de repulsão estérica e eletrostática (CHANAMAI & MCCLEMENTS, 2002). A presença de proteínas em

emulsificantes também previne a agregação das gotículas de óleo, formando uma camada que impede a coalescência das mesmas durante e após a formação da emulsão (NIU et al., 2015). Vale salientar que as emulsões estabilizadas com conjugados de proteínas e polissacarídeo apresentaram gotículas com tamanhos menores quando comparadas àquelas estabilizadas apenas com polissacarídeos (LOYEAU et al., 2021). Assim, avaliar o teor de proteína presente em amostras de polissacarídeos com potencial capacidade emulsificante é importante, pois algumas proteínas podem apresentar atividade emulsificante, de modo que o ideal é que estejam em baixas concentrações, apesar da presença das mesmas não necessariamente estar relacionada ao acréscimo ou redução de atividade emulsificante do polissacarídeo (ALBA et al., 2021), mas pode dar uma visão geral das propriedades emulsificantes da amostra.

3.1.4.2 Comportamento reológico das gomas

As curvas de fluxo com taxas de cisalhamento crescentes mostraram que a viscosidade aparente (η , Pa.s) para ambas GA e GB aumentou ligeiramente à medida que a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} < 1$, s^{-1}) aumentou; um platô foi alcançado para $\dot{\gamma} > 1$ s^{-1} (Fig. 9A), indicando um comportamento típico de fluidos Newtonianos. Esse discreto aumento na viscosidade pode ser caracterizado como um comportamento de espessamento de cisalhamento devido à resistência ao fluxo pelas ligações intermoleculares formadas entre os componentes poliméricos das gomas e que logo foi estabilizado à medida que a taxa de cisalhamento aumentou. SANCHEZ et al. (2002) e AMIRABADI et al. (2021) relataram um comportamento semelhante para soluções de goma acácia (3-40 % p/v).

Figura 9 – A – Curvas de fluxo em taxas de cisalhamento crescentes ($0,1$ a 300 s^{-1}). B – Módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência angular (rad/s) na faixa de $0,1$ a 10 rad/s e uma deformação de $1,0 \%$.



Fonte: A autora (2022)

Também foi observado um aumento na viscosidade com o aumento da concentração das gomas (30 para 40%) e que a GA apresentou uma viscosidade relativamente maior que a GB. Essa diferença na viscosidade pode estar relacionada às diferenças na concentração de carboidratos e proteínas presentes em ambas as gomas. A concentração de dispersões, assim como também o tipo e o número de interações entre solvente e matéria solúvel são fatores efetivos na viscosidade (STEFFE, 1996). Então, provavelmente pela maior quantidade de carboidratos presente na GB mais pontes de hidrogênio com a água são formadas, tornando a GB mais solúvel que a GA, e consequentemente menos viscosa.

Detalhes quanto aos módulos de armazenamento ou elástico (G') e de perda ou viscoso (G'') para os dois tipos de gomas (GA e GB) são mostrados na Fig. 9B. Embora os gráficos para os módulos de armazenamento e perda sejam semelhantes para ambas as gomas, há uma diferença marcante em suas posições relativas uma em relação à outra com o aumento da concentração. Deve-se notar ainda que, embora os valores absolutos e as posições relativas dos módulos de armazenamento e perda para as duas gomas sejam diferentes, as formas gerais das curvas dos módulos em função da frequência são essencialmente as mesmas, indicando que os tipos de interações químicas que contribuem para suas estruturas gerais são semelhantes em ambos os casos. Ambas as gomas GA e GB podem ser descritas como “sistemas viscosos fluídos” ($G'' > G'$) para todas as faixas de frequência testadas. O mesmo comportamento para a GA foi relatado por outros autores (SANCHEZ et al., 2002;

KUAN et al., 2009; VATANKHAH et al., 2018; AMIRABADI et al., 2021). Pelos resultados apresentados, a GB é um excelente candidato a substituir outras gomas comerciais polissacarídicas já utilizadas industrialmente.

3.1.4.3 Planejamento fatorial completo 2⁴

A influência das variáveis independentes do planejamento fatorial completo 2⁴ no tamanho das gotículas e PDI das emulsões preparadas com os diferentes polissacarídeos podem ser observadas nos gráficos de pareto apresentados na figura 10. A concentração de óleo, velocidade e tempo de agitação foram responsáveis por variações significativas no tamanho da gotícula das emulsões que foram preparadas com a GA (Fig. 10A), X (Fig. 10D) e P (Fig. 10E). Nas emulsões preparadas com a GA, nosso controle positivo, quanto maior a concentração de óleo e velocidade de agitação, maiores eram os tamanhos das gotículas de óleo em suspensão. O mesmo foi observado para o P, que além dessas variáveis, foi influenciado positivamente pelo tempo de agitação no preparo das emulsões. Além disso, as combinações entre a concentração de óleo com a velocidade e tempo de agitação também influenciaram positivamente no tamanho das gotículas. Geralmente, o aumento da velocidade e do tempo de agitação durante o preparo de emulsões leva à redução do tamanho das gotícula de óleo em suspensão (HO et al., 2022). Neste trabalho, no entanto, o aumento na concentração de óleo pode ter incrementado a fase dispersa, com uma massa maior e, assim, as gotas formadas, em constante colisão, podem ter sofrido sucessivos processos de coalescência que levaram ao aumento no tamanho das gotículas. Tamanhos de gotículas semelhantes aos das emulsões preparadas com a GA e a GB (535 a 605 nm) foram obtidos por LIU et al. (2019) utilizando uma concentração 10 vezes maior de óleo que a utilizada neste trabalho, sob agitação de 10000 rpm por 90 s. Já MA et al. (2017) utilizaram diferentes concentrações (0,2-1,0 % p/v) de frações polissacarídicas extraídas de *Dioscorea opposita* com uma concentração de óleo proporcional (1:1) a quantidade de polissacarídeo, e obtiveram gotículas com tamanhos semelhantes (280-1860 nm) aos obtidos neste trabalho para todos os tipos de polissacarídeos avaliados.

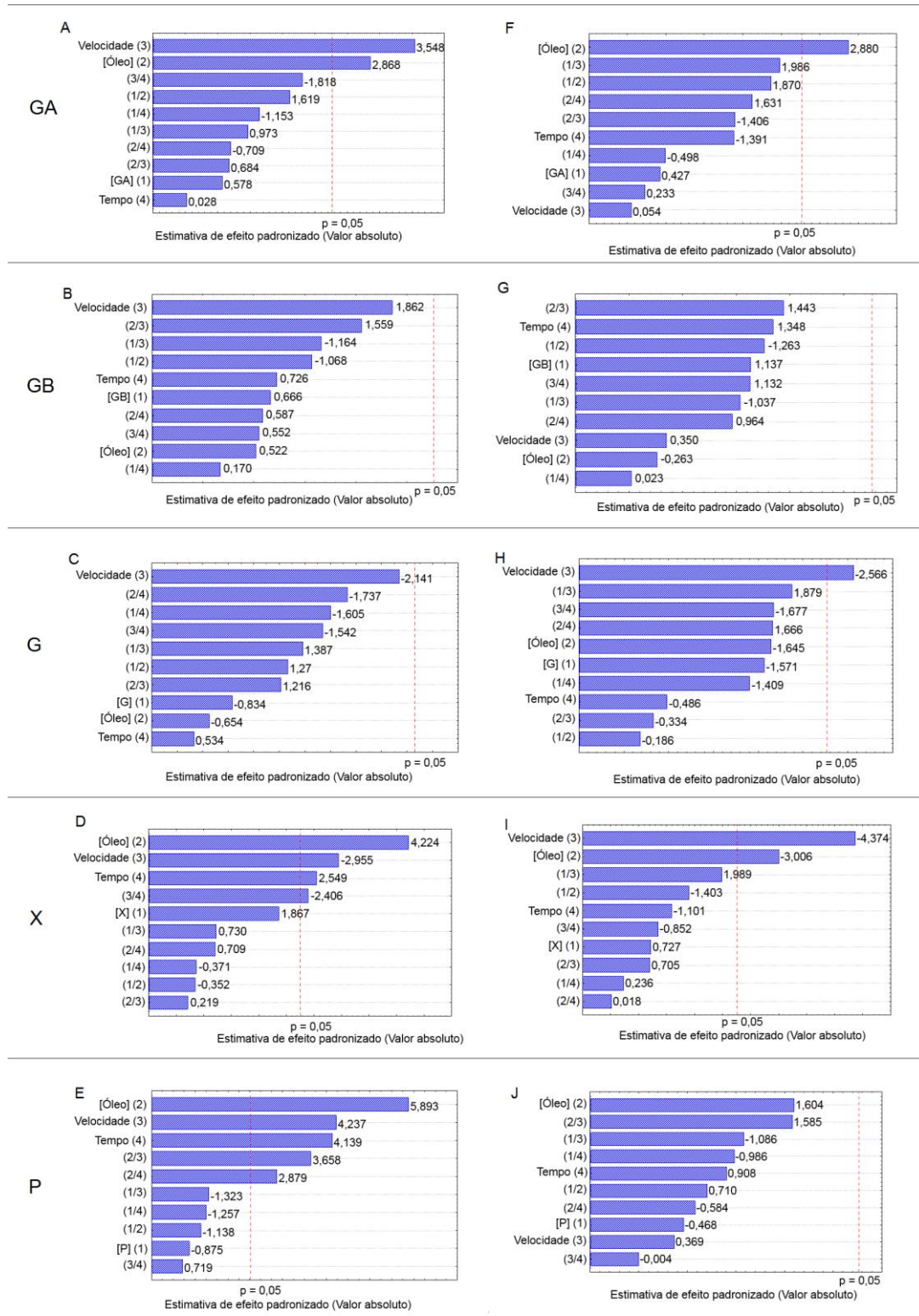
Para as emulsões preparadas com a X, apesar da concentração de óleo ter influenciado positivamente no tamanho das gotículas de óleo, a velocidade de agitação influenciou negativamente, indicando que quanto maior a velocidade de

agitação, menor era o tamanho das gotículas (Fig. 10E). A combinação entre velocidade e tempo de agitação são parâmetros importantes a serem considerados durante o preparo de emulsões utilizando homogeneizadores de alta velocidade como o Ultra-Turrax (MCCLEMENTS, 2015). Em emulsões estáveis o tamanho das gotículas diminui, especialmente com o aumento da velocidade de agitação, pois com uma agitação cada vez mais vigorosa, as gotículas maiores são quebradas em gotículas menores rapidamente. Além disso, baixas velocidades de agitação podem facilitar a coalescência entre gotículas de óleo que estarão em movimento e colidindo com maior frequência durante o preparo das emulsões (MCCLEMENTS, 2015; HO et al., 2022). Apesar do tempo de agitação ter influenciado positivamente no tamanho das gotículas de óleo das emulsões preparadas com a X, a combinação das variáveis velocidade e tempo de agitação influenciaram negativamente no tamanho das gotículas. As variáveis independentes avaliadas não apresentaram influências significativas no tamanho das gotículas para as emulsões preparadas com a GB (Fig. 10B) e a G (Fig. 10C). Baixas concentrações do emulsificante (polissacarídeo) impedem a formação da emulsão, ou diminuem sua estabilidade, pois as gotículas individuais do óleo tendem a se agregar, coalescendo (ZHANG e DENG, 2021). Para todos os polissacarídeos estudados, a sua concentração não foi uma variável significativa. Isso indica que concentrações ainda mais baixas dos polissacarídeos poderiam ter sido avaliadas, o que é interessante pensando em sua aplicação industrial em larga escala como emulsificantes.

Variáveis importantes como o tipo de emulsificante e sua concentração, a concentração de óleo, a velocidade de agitação e o tempo de agitação são parâmetros importantes estudados durante o desenvolvimento de emulsões (BAI et al., 2017, DENG et al., 2020, ALBA et al., 2021, LIU et al., 2019, WEI et al., 2020). No entanto, a avaliação da influência e relação desses fatores na qualidade da emulsão, tal qual foi apresentada nesse trabalho, é uma abordagem pouco aproveitada e bastante útil na caracterização da atividade emulsificante de novos polímeros. O tipo e concentração do emulsificante (goma arábica e lecitina de soja) foram consideradas variáveis que influenciaram significativamente no diâmetro das gotículas de emulsões (BAI et al., 2017). JUSOH et al. (2018) observaram que a estabilidade de emulsões utilizando baixa velocidade e tempo de agitação é prejudicada pelo grande risco de coalescência entre as gotículas de óleo. Eles verificaram que quanto maior o tempo de agitação menor era o tamanho das gotículas na emulsão e maior sua estabilidade

Em geral, emulsões possuem gotículas com tamanhos que variam entre 10 nm e 100 μm e, quanto menores as gotículas, mais estável é a emulsão. As emulsões com gotículas de tamanhos de 1 a 100 nm são denominadas micro e nanoemulsões, sendo a diferença entre elas relacionada ao modo de preparo da emulsão. Enquanto as nanoemulsões necessitam de agitação vigorosa, as microemulsões são formadas espontaneamente devido a interação entre seus componentes e o grau de intensidade da tensão interfacial entre as fases (KEDZIOR et al., 2020). É válido ressaltar a importância em se obter emulsões com gotículas de tamanhos cada vez menores, próximas a de uma nanoemulsão. A diminuição do tamanho das gotas, associado ao aumento da viscosidade na fase contínua, como geralmente ocorre em emulsões estabilizadas por polissacarídeos, permitem que a emulsão resista aos efeitos da gravidade, impedindo a agregação de gotículas e tornando a emulsão mais estável (REN et al., 2020). Atualmente, as micro- e nanoemulsões estão conquistando diferentes áreas do mercado, principalmente no desenvolvimento de cosméticos, na conservação e desenvolvimento de alimentos funcionais, assim como para a entrega de drogas no tratamento de câncer (NASEEMA et al., 2021).

Figura 10 – Gráfico de Pareto dos efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis independentes (1) [GA, GB, G, X, P] – concentração do polissacarídeo, (2) [Óleo] – concentração do óleo, (3) Velocidade – velocidade de agitação e (4) Tempo – tempo de agitação, sobre o tamanho das gotículas (gráficos A, B, C, D, E) e PDI (F, G, H, I, J) das emulsões.



Fonte: A autora (2022)

O tamanho das gotículas das emulsões preparadas com os diferentes polissacarídeos encontram-se na Tabela 3. Entre os polissacarídeos avaliados, independente dos parâmetros avaliados no preparo das emulsões, a GB foi a que proporcionou a formação do maior número de emulsões com os menores tamanhos de gotículas mensurados ($< 1,0 \mu\text{m}$). A diminuição das gotículas de óleo em emulsões estabilizadas com polissacarídeos da *Cerasus humilis* ocorreu com o aumento da concentração do polissacarídeo, essa diminuição foi acompanhada pelo aumento no número de partículas e foi associada ao aumento da repulsão estérica entre as gotas (ZHANG et al., 2021). Por outro lado, a G foi a que proporcionou a formação do maior número de emulsões com os maiores tamanhos de gotículas ($> 9,0 \mu\text{m}$), apesar de ainda estarem dentro da margem de $100 \mu\text{m}$. WEI et al. (2020), obtiveram emulsões convencionais preparadas com polissacarídeos modificados da goma da fibra do milho, cujos tamanhos de gotículas ($1,0$ a $3,0 \mu\text{m}$) foram em média, semelhantes aos obtidos neste trabalho para as emulsões preparadas com os polissacarídeos G, X e P. Sendo assim, todas as emulsões obtidas neste trabalho foram consideradas convencionais.

O Índice de polidispersividade (PDI) é um indicador direto da estabilidade da emulsão. Esse valor, que varia de $0,0$ a $1,0$, indica a variação na uniformidade do tamanho das gotículas na emulsão. Quanto mais próximos de $0,0$, menos dispersos os tamanhos das gotículas serão, ou seja, as gotículas possuem tamanhos mais uniformemente distribuídos, e assim, mais estável é a emulsão (DANAELI et al., 2018).

A concentração de óleo influenciou positivamente no PDI das emulsões preparadas com GA (Fig. 10F), indicando que quanto maior a concentração do óleo maior foi o PDI. Por outro lado, a velocidade de agitação influenciou negativamente as emulsões preparadas com a G (Fig. 10H) e a X (Fig. 10I), indicando que quanto maior a velocidade de agitação menor era o valor de PDI. Ainda sobre as emulsões preparadas com a X, a concentração de óleo também influenciou negativamente no PDI. Já o PDI das emulsões preparadas com a GB (Fig. 10G) e o P (Fig. 10J) não foram influenciados por nenhuma das variáveis independentes avaliadas do planejamento fatorial completo 2^4 . Na Tabela 3 foi possível observar que os menores PDI encontrados foram para as emulsões preparadas com a GB ($0,351$) e a G ($0,322$). Já os maiores valores de PDI ($>0,900$) foram observados para as emulsões preparadas com a GA, a X e o P. O PDI das emulsões produzidas com os polissacarídeos extraídos de *Alhagi pseudalhagi syn* apresentaram valores

semelhantes aos das emulsões preparadas com a GB, com PDI entre 0,2 e 0,4 (WUSIMAN et al., 2022). Valores inferiores aos encontrados nesse trabalho foram relatados por ESPINOSA-SANDOVAL et al. (2020) que obtiveram um PDI de 0,25 em emulsões estabilizadas com quitosana e carboximetilcelulose.

Os resultados obtidos com o planejamento fatorial completo 2^4 (Tabela 3) foram também organizados em gráficos de superfície (material suplementar) para uma melhor visualização dos níveis das variáveis independentes que influenciaram no preparo das emulsões com os menores valores de PDI, conseqüentemente as mais estáveis. Entre as emulsões contendo a GA, a que apresentou o menor valor de PDI (ensaio 10) foi preparada com 0,8 % (p/v) de GA, 1,0 % (v/v) de óleo, sob agitação de 15000 rpm, durante 7,0 min. Essas condições (com exceção do tempo de agitação) também permitiram preparar uma emulsão com o menor valor de tamanho de gotícula (188,4 nm). BAI et al. (2017) produziram emulsões com goma arábica e pectina extraída da beterraba e obtiveram tamanhos de gotícula de 760 e 310 nm, respectivamente, valores esses cerca de 4 vezes maiores que os obtidos neste trabalho para a GA.

Por outro lado, a emulsão contendo a GB (ensaio 9) que apresentou menor tamanho de gotícula (267,9 nm) e valor de PDI (0,351), foi preparada com a menor concentração da goma (0,4 % p/v) do planejamento fatorial completo 2^4 . Esses valores foram inferiores aos encontrados por FALSAFI et al. (2022) para emulsões preparadas com a goma arábica que exibiram gotículas com tamanhos que variaram entre 640 e 870 nm, e por MATSUYAMA et al. (2021) para emulsões preparadas com a goma xantana que apresentaram gotículas com tamanhos de aproximadamente 50 μm . Esses dados revelam o potencial da goma da baraúna como substituta de gomas comerciais.

As emulsões contendo a G e a X (ambas ensaio 16) surpreendentemente apresentaram menor valor de PDI (0,322 e 0,457, respectivamente) quando preparadas com 0,8 % (p/v) de polissacarídeo, 3,0 % (v/v) de óleo, sob agitação de 25000 rpm durante 7,0 min. Ambos polissacarídeos possuem alta viscosidade em concentrações acima de 0,5 % (p/v) e estrutura complexa com várias ramificações (ARRUDA et al., 2015; ALBUQUERQUE et al., 2014), características ideais para a estabilização de sistemas complexos como as emulsões. Segundo JINDAL et al. (2013), polissacarídeos ramificados são mais emulsificantes que polissacarídeos de cadeia linear. Esse efeito pode ser explicado pela teoria da modificação da

viscosidade, na qual um agente emulsificante atua aumentando a viscosidade do meio e promovendo o encapsulamento das gotículas de óleo numa espécie de malha, impedindo sua movimentação e possível coalescência (KALE e DEORE, 2017).

Por outro lado, a emulsão contendo o P (ensaio 14) que apresentou o menor PDI (0,391) foi preparada com a menor concentração de óleo (1,0 % v/v) do planejamento fatorial completo 2⁴. A escolha do emulsificante é um aspecto importante a ser avaliado ao produzir um sistema emulsionado. Polímeros com baixa adsorção e presentes em baixa concentração em emulsões permitem que as gotículas de óleo se agreguem provocando floculação e coalescência, separando as fases (ZHANG e DENG, 2021). Isso pode justificar o elevado tamanho das gotículas de óleo detectados para as emulsões preparadas com a G, a X e o P, apesar de alguns ensaios possuírem valores de PDI < 0,500, considerados estáveis (Food and Drug Administration, 2018). Valores elevados no tamanho de gotículas de emulsões convencionais óleo/água são bastante comuns. O tamanho das gotículas de emulsões preparadas com polissacarídeos extraídos da *Dioscorea opposita* Thunb. variaram de 160 a 2210 nm (MA et al., 2017). LIU et al. (2019), trabalhando com o mesmo polissacarídeo, obtiveram emulsões com tamanhos de gotícula variando de 530 a 605 nm. A pectina da casca de manga também foi utilizada como emulsificante e produziu emulsões com gotículas de 2070 a 3950 nm (DENG et al., 2020). Já TAN et al. (2020) obtiveram tamanhos de gotículas em torno de 7900 nm ao analisar emulsões produzidas com gelatina extraída da pele de tilápia negra (*Oreochromis mossambicus*).

Tabela 3 – Tamanho de gotícula (TG) e índice de polidispersividade (PDI) das emulsões produzidas com os polissacarídeos.

^a Ensaio	^b [poli] (% p/v)	[Óleo] (% v/v)	Velocidade (rpm)	Tempo (min)	GA		GB		G		X		P	
					TG	PDI	TG	PDI	TG	PDI	TG	PDI	TG	PDI
1	0,4	1,0	15000	3,0	284,6±117a	0,96±0,1a	459,5±76,7a	0,57±0,1b	1575,0±22,6a	1,00±0,1a	822,8±185a	1,00±0,1a	433,5±45,8a	0,73±0,1a
2	0,8	1,0	15000	3,0	188,4±0,5a	0,75±0,1a	703,4±43,6a	0,85±0,1a	1471,0±154a	0,59±0,1b	2291,5±72,2b	1,00±0,1a	641,3±179a	0,59±0,1b
3	0,4	3,0	15000	3,0	431,2±43,3a	0,88±0,1a	300,6±12,9b	0,38±0,1c	2031,5±229a	0,61±0,1b	1791,5±209b	0,46±0,1b	494,5±12,7a	0,49±0,1b
4	0,8	3,0	15000	3,0	671,8±31,4a	0,93±0,1a	428,1±61,7a	0,44±0,1c	3440,0±158b	0,55±0,1b	1739,0±262b	0,93±0,1a	1092,0±120b	0,98±0,1a
5	0,4	1,0	25000	3,0	790,5±56a	0,73±0,1a	507,1±89,1a	0,39±0,1c	1213,3±76,2a	0,59±0,1b	1539,5±14,1b	0,73±0,1c	1054,5±237b	0,59±0,1b
6	0,8	1,0	25000	3,0	948,8±6,2b	0,94±0,1a	585,5±108a	0,52±0,1b	1741,5±183a	1,00±0,1a	7934,5±73,9c	0,94±0,1a	781,6±37,2b	0,47±0,1b
7	0,4	3,0	25000	3,0	1362,5±198b	0,84±0,1a	839,7±61,6b	0,49±0,1b	1648,0±74,9a	0,41±0,1c	790,5±106a	1,00±0,1a	2230,0±83,4c	0,95±0,1a
8	0,8	3,0	25000	3,0	2291,5±20,5c	0,98±0,1a	652,4±84,9a	0,50±0,1b	2122,5±3,5a	0,43±0,1c	931,9±62,2a	0,98±0,1a	2075,5±51,6c	0,97±0,1a
9	0,4	1,0	15000	7,0	725,1±102a	0,69±0,1b	267,9±15,8b	0,35±0,1c	9207,0±179a	1,00±0,1a	1242,2±130b	0,77±0,1c	643,8±52,1a	0,68±0,1a
10	0,8	1,0	15000	7,0	257,8±83,9a	0,52±0,1a	781,3±162a	0,88±0,1a	2169,0±55,1a	0,61±0,1b	1391,5±21,9b	0,99±0,1a	1529,5±392b	1,00±0,1a
11	0,4	3,0	15000	7,0	931,9±28,3a	0,98±0,1a	425,2±82,2a	0,52±0,1b	2133,5±292a	0,96±0,1a	1387,0±106b	0,98±0,1a	2560,0±415c	0,96±0,1a
12	0,8	3,0	15000	7,0	974,5±96,8a	1,00±0,1b	509,0±0,3a	0,58±0,1b	1220,5±272a	0,60±0,1b	1588,7±44,5b	1,00±0,1a	1312,3±180b	0,58±0,1b
13	0,4	1,0	25000	7,0	1044,4±80a	0,84±0,1a	598,6±104a	0,59±0,1a	551,4±27,2a	0,45±0,1c	948,8±33,3a	0,84±0,1c	1272,5±162b	1,00±0,1a
14	0,8	1,0	25000	7,0	709,5±6,3a	0,72±0,1a	681,1±41,1a	0,69±0,1a	868,9±13,5a	0,36±0,1c	671,8±88,4a	0,72±0,1c	712,0±84,6a	0,39±0,1b
15	0,4	3,0	25000	7,0	1007,4±79,8a	0,72±0,1a	1109,5±127a	0,94±0,1a	975,9±41,1a	0,54±0,1b	1044,4±48,8a	0,72±0,1c	5075,5±406d	1,00±0,1a
16	0,8	3,0	25000	7,0	1358,5±13,4a	0,98±0,1a	872, 4±116a	0,76±0,1a	1311,0±113a	0,32±0,1c	709,5±8,4a	0,46±0,1b	3889,0±286d	1,00±0,1a
17 (C)	0,6	2,0	20000	5,0	879,7±141a	0,88±0,1a	1332,0±305a	1,00±0,1d	2614,5±228b	0,82±0,1b	1992,5±24,5b	1,00±0,1a	1981,0±250c	1,00±0,1a
18 (C)	0,6	2,0	20000	5,0	981,2±76a	0,93±0,1a	757,8±164a	0,55±0,1b	1681,0±274a	0,45±0,1c	2050,0±68,9b	0,93±0,1a	1051,5±128b	0,93±0,1a
19 (C)	0,6	2,0	20000	5,0	1751,0±5,6	1,00±0,1b	919,3±124a	0,96±0,1a	1558,0±186a	0,63±0,1b	716,1±38,9a	0,91±0,1a	1381,0±223b	0,96±0,1a
20 (C)	0,6	2,0	20000	5,0	1391,5±171b	0,83±0,1a	882,3±104a	0,96±0,1a	941,9±189a	0,98±0,1a	1007,4±115a	0,83±0,1c	1832,0±2,8c	0,48±0,1b

^aEnsaio produzidos pelo planejamento fatorial completo 2⁴; ^bConcentração do polissacarídeo; (C) Pontos centrais do planejamento.

Para confirmar a estabilidade a curto prazo das emulsões preparadas com a GB, a G, a X e o P, quatro ensaios de cada planejamento foram selecionados, especialmente aqueles que apresentaram menores valores de tamanho de gotícula e PDI. Assim, os ensaios 2, 9, 10 e 14 para a GA; ensaios 3, 4, 9 e 11 para a GB; ensaios 5, 13, 15 e 16 para a G; ensaios 8, 13, 14 e 16 para a X; e ensaios 1, 2, 3 e 9 para o P, foram selecionados para os ensaios de avaliação de atividade e estabilidade emulsificante, atividade e estabilidade de espuma e do índice de cremeação.

3.1.4.4 Atividade e estabilidade emulsificante e índice de cremeação

Os ensaios pré-selecionados a partir do planejamento fatorial completo 2^4 passaram por análises de atividade e estabilidade emulsificante e índice de cremeação (Figura 11).

Na atividade e estabilidade das emulsões contendo a GA (Fig. 11A e 11F), o ensaio GA14 foi o que apresentou maior atividade e estabilidade emulsificante (100,0 %), estatisticamente diferente que os demais os ensaios (GA2, GA9 e GA10). Com relação ao índice de cremeação (Fig. 11K), o ensaio GA14 ($86,0 \pm 2,1$ %) apresentou resultados estatisticamente diferentes apenas em relação ao ensaio GA02 ($89,3 \pm 0,06$ %), o qual foi preparado através da menor velocidade e tempo de agitação. TAN et al. (2020), relataram a separação da camada de creme em emulsões óleo/água preparadas com gelatina sob baixa velocidade (16200 rpm) e tempo de agitação (1 min). Assim, foi verificado que para as emulsões preparadas com GA, a mais estável e com menor quantidade de camada de creme, foi preparada com 0,8 % (p/v) de goma, 1,0 % (v/v) de óleo sob 25000 rpm de agitação durante 7 min.

Por outro lado, as emulsões preparadas com a GB que foram selecionadas para os ensaios de atividade e estabilidade emulsificante (Fig. 11B e 11G, respectivamente), e o índice de cremeação (Fig. 11L), não apresentaram diferenças estatísticas significativas nos resultados. Contudo, o ensaio GB9, mesmo apresentado o maior índice de cremeação ($89,31 \pm 1,70$ %), apresentou a maior atividade emulsificante ($95,857 \pm 1,40$ %) e estabilidade emulsificante ($97,41 \pm 2,63$ %) que os demais ensaios (GB3, GB4 e GB11). Esses resultados corroboram os dados do planejamento fatorial completo 2^4 , no qual a emulsão GB9, produzida com a menor velocidade de agitação e menor concentração da goma, apresentou o menor valor de

PDI, caracterizando-a como a mais estável desse grupo.

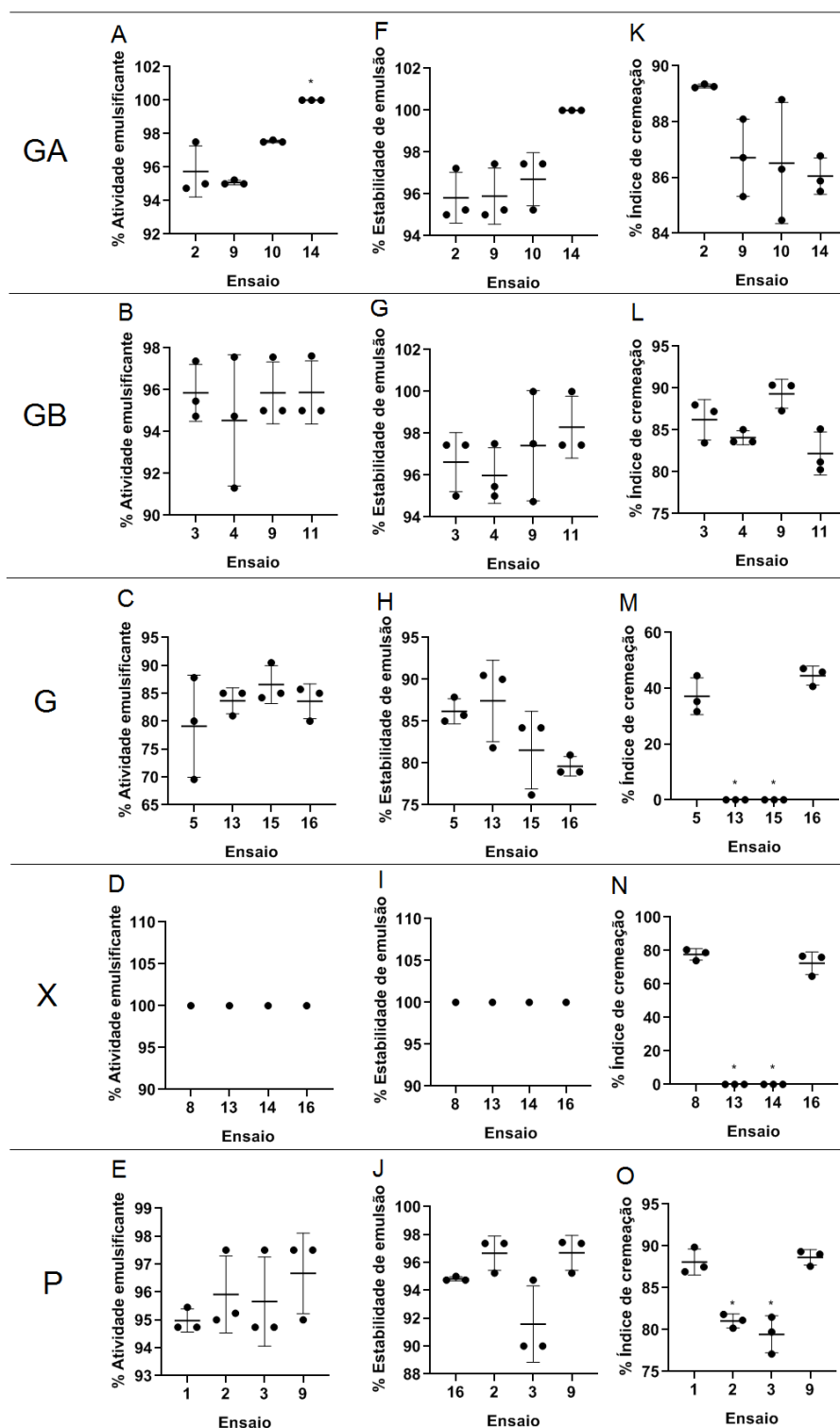
A atividade e estabilidade emulsificante são fatores importantes para determinar a viabilidade comercial de uma emulsão (BAI et al., 2017). Emulsões preparadas com 0,75 % (p/v) de goma da maçã madeira apresentaram atividade e estabilidade emulsificante em torno de 98,2 % (JINDAL et al., 2013), resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho pelas emulsões preparadas com a GA e a GB.

Entre as emulsões preparadas com a G, a que apresentou maior atividade e estabilidade emulsificante ($83,65 \pm 2,33$ % e $87,43 \pm 4,86$, Fig. 11C e 11H, respectivamente) e menor índice de cremação (0,0 %, Fig. 11M) foi o ensaio G13, preparado com 0,4 % (p/v) de G, 1,0 % (v/v) de óleo, sob agitação de 25000 rpm durante 7,0 min. Coincidentemente, o ensaio X13 preparado sob as mesmas condições que G13, também apresentou o maior valor de atividade e estabilidade emulsificante (100,0 %, Fig. 11D e 11I, respectivamente), e menor valor de índice de cremação (0,0 %, Fig. 11N). Já entre as emulsões preparadas com o P, não houveram diferenças significativas entre os ensaios de atividade e estabilidade emulsificante (Fig. 11E e 11J, respectivamente). Contudo, o ensaio P2 (0,8 % p/v de P; 1,0 % v/v de óleo; sob 15000 rpm de agitação durante 3,0 min) se destacou entre os demais do seu grupo por ter apresentado simultaneamente, os maiores valores de atividade em estabilidade emulsificante ($95,91 \pm 1,37$ % e $96,65 \pm 1,22$ %, respectivamente) e o segundo menor valor de índice de cremação ($81,42 \pm 0,82$ %, Fig. 11O). Polissacarídeos extraídos do confrei foram estudados quanto a sua atividade emulsificante em emulsões do tipo óleo/água, a sua atividade emulsificante utilizando azeite (39,64 %), benzeno (46,82 %), xileno (45,04 %) e metilbenzeno (48,01 %) como fase dispersa (SHANG et al., 2020), foi aproximadamente metade da atividade emulsificante de G, X e P.

O índice de cremação avalia a capacidade de manutenção da dispersão coloidal. Uma baixa produção de creme no decorrer da análise em amostras utilizando polissacarídeos como emulsificante sugerem a formação de uma rede tridimensional estável capaz de reter as gotículas de óleo (UDOMRATI et al., 2016). A formação da camada de creme também está relacionada com a separação gravitacional de fases, e quanto menor for a camada de creme, mais estável é a emulsão. TAHA et al. (2018) obtiveram índices de cremação de aproximadamente 82 % para emulsões do tipo

óleo/água preparadas com diferentes óleos vegetais e estabilizadas por proteínas extraídas da soja.

Figura 11 – Atividade emulsificante (A-E), estabilidade emulsificante (F-J) e índice de cremação (K-O) das emulsões preparadas com GA, GB, G, X e P. * $p < 0,05$ segundo o teste de Tukey.



Fonte: A autora (2022)

Para um estudo mais aprofundado da estabilidade a longo prazo das emulsões preparadas com as amostras de GA, GB, G, X e P, os ensaios GA14, GB9, G13, X13 e P2, foram avaliados ao longo de 28 dias mensurando o tamanho das gotículas, PDI e potencial zeta (ζ).

3.1.4.5 Estabilidade ao longo do tempo

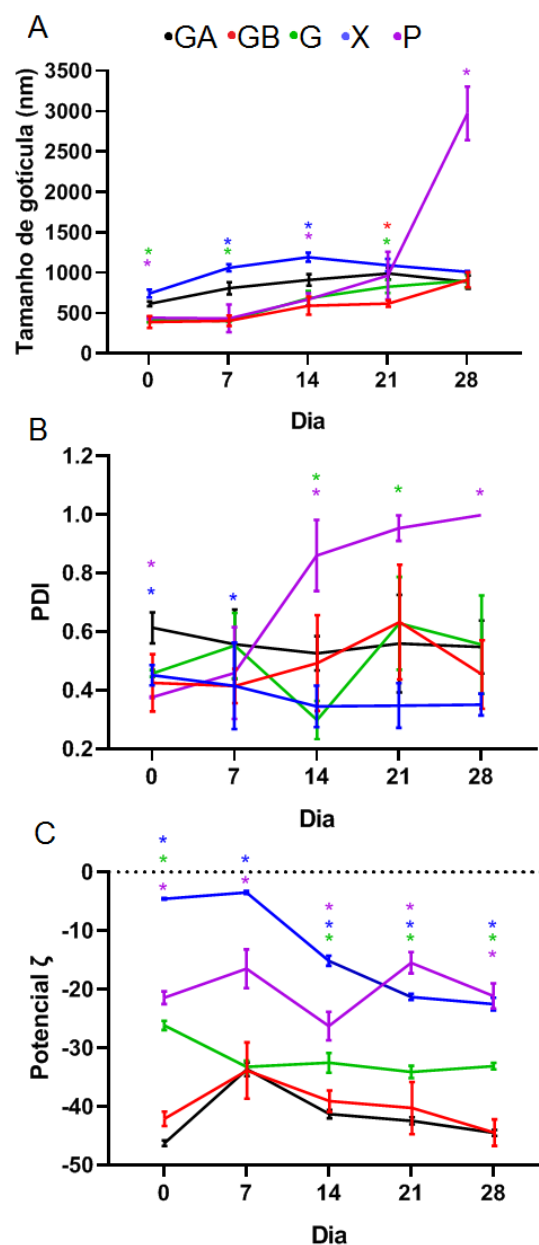
Os resultados obtidos com tamanho de gotícula, PDI e potencial ζ das emulsões GA14, GB9, G13, X13 e P2 ao longo de 0, 7, 14, 21 e 28 dias estão apresentados na figura 12. No primeiro dia de análise, a emulsão X13 apresentou o maior tamanho de gotícula ($745,1 \pm 48,6$ nm), estatisticamente semelhante ao controle positivo (GA) com $624,8 \pm 30,2$ nm (Fig. 12A). Já as emulsões GB9, G13 e P2 apresentaram os menores tamanhos de gotícula no dia 0 ($395,7 \pm 72,4$ nm, $416,4 \pm 30,6$ nm e $446,5 \pm 15,5$ nm, respectivamente).

A produção de gotículas menores torna a emulsão menos turva (KALE e DEORE, 2017). No entanto, gotículas de tamanhos reduzidos aumentam a tensão interfacial da fase dispersa devido ao aumento da área superficial das gotículas. Nesses casos, é bastante comum a coalescência e aumento do tamanho das gotículas com o tempo, gerando, assim, separação das fases óleo/água para reduzir a superfície de contato entre os líquidos, e consequentemente, a tensão interfacial (CHEN et al., 2020; HO et al 2022). Esse fenômeno é comum em emulsões termodinamicamente instáveis como as emulsões convencionais e nanoemulsões.

Para garantir a estabilidade desses sistemas, muitos pesquisadores têm feito uso de polissacarídeos ou gomas ricas desses polímeros, pois estes são capazes de agir reduzindo a tensão interfacial de emulsões óleo/água, promovendo repulsão entre as gotículas ou encapsulando as gotículas de óleo em uma malha viscosa impedindo sua aglomeração (KALE e DEORE, 2017). Isso corrobora com os dados obtidos nesse trabalho, nos quais as emulsões preparadas com as GA e GB e os polissacarídeos G, X e P, mativeram estabilidade no tamanho das gotículas de óleo sem diferenças estatísticas significativas do dia 0 até o dia 21, em temperatura de refrigeração (10 ± 2 °C). A partir do dia 21, para todas as emulsões avaliadas, foi observado um aumento significativo no tamanho das gotículas. Esse comportamento é comum em emulsões convencionais, pois com o decorrer do tempo, ocorrem processos demulsificantes

como a coalescência, amadurecimento de Ostwald, sedimentação e cremação, que são favorecidos pelo movimento Browniano das gotículas, provocando, assim, sua fusão, aumentando sua massa e diâmetro (KALE e DEORE, 2017). LIU et al. (2019) obtiveram emulsões óleo/água preparadas com polissacarídeos extraídos do inhame chinês com tamanhos de gotículas variando entre 535 a 605 nm e que após 79 dias de armazenamento em temperatura ambiente atingiram mais de 5000 nm de tamanho.

Figura 12 – Variação do tamanho de gotícula (A), PDI (B) e potencial ζ (C) das emulsões GA14, GB9, G13, X13 e P2 ao longo de 28 dias. * $p < 0,05$ segundo o teste de Tukey, comparado ao controle positivo (GA).



Fonte: A autora (2022)

Com relação ao índice de polidispersividade, foi observado que apenas a emulsão P2 apresentou um crescimento constante a partir do dia 7, que continuou crescente até o fim do do experimento (28 dias). Todas as outras emulsões (GA14, GB9, G13 e X13) mantiveram constantes os valores de PDI sem diferenças significativas (Fig. 12B) durante os 28 dias, demonstrando estabilidade superior às emulsões preparadas com o P. DENG et al. (2020) produziram emulsões contendo pectina extraída da manga como emulsificante e obtiveram valores de PDI menores que 0,200. Por outro lado, as emulsões preparadas com 0,4, 0,6 e 0,8 % (p/v) de uma fração polissacarídica extraída de *Dioscorea opposita* Thunb. apresentaram valores de PDI variando de 0,230 a 0,930, cujos valores são semelhantes aos obtidos neste trabalho (MA et al., 2017). Em avaliação por 28 dias, FERNANDES et al. (2021) produziram emulsões do tipo óleo em água com goma guar e goma xantana cujo PDI sofreu pouca variação, com valores médios de 0,08 no dia 0 e de 0,2 no dia 28, cuja estabilidade foi atribuída ao aumento considerável da viscosidade da fase contínua.

Assim como o PDI, o potencial ζ também é um indicador de estabilidade da emulsão. Quanto maior for a carga líquida da emulsão ($> |30,0|$ mV), maior será sua estabilidade (LIU et al., 2019). Emulsões estabilizadas por polissacarídeos com potenciais zeta elevados, apresentam forte repulsão eletrostática entre as gotículas de óleo que impedem as mesmas de coalescerem (DICKINSON, 2009). No dia 0, as emulsões GA14 e GB9 (Fig. 12C) apresentaram um potencial ζ dentro da faixa de boa estabilidade ($|30 > \zeta < 60|$ mV), enquanto as emulsões G13 e P2 ficaram na faixa de estabilidade moderada ($|10 > \zeta < 30|$ mV) e X13 na faixa de baixa estabilidade ($|0 > \zeta < 10|$ mV) (ALSHAREF et al., 2017). A faixa de estabilidade moderada é considerada um ponto de corte para caracterizar uma emulsão como estável e valores abaixo desse foram associados à coalescência de emulsões (MA et al., 2017, LIU et al., 2019; DENG et al., 2020). Sendo a coalescência o principal fator da demulsificação (ANGARDI et al., 2021), ela deve ser retardada pelo maior período de tempo possível.

Com 7 dias de armazenamento, apesar de pequenas variações significativas no potencial ζ de todas as emulsões avaliadas, as mesmas se mantiveram em suas respectivas faixas de estabilidade. Isso perdurou até o final dos 28 dias para as amostras GA14, GB9, G13 e P2 (Fig. 12C). Contudo, um aumento crescente no potencial ζ da emulsão X13 foi observado ao longo dos dias de análises, e a mesma passou da faixa de baixa para moderada estabilidade. LIU et al. (2019) obtiveram valores de potencial ζ entre $|79,0 > \zeta > 91,0|$ mV para emulsões preparadas com

polissacarídeos extraídos de inhame (*D. opposita* Thunb). Essa faixa é considerada de excelente estabilidade (ALSHAREF et al., 2017). Os autores relacionaram esses valores elevados de potencial ζ à alta concentração e combinação de aminoácidos de cadeia lateral negativa presentes no emulsificante (LIU et al., 2019). Já MA et al. (2017), trabalhando com os mesmos tipos de polissacarídeos, obtiveram emulsões com valores de potencial ζ variando entre $|16,40 \pm 1,18 > \zeta < 30,30 \pm 0,95|$ mV, resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para G13, X13 e P2. Essa variação na qualidade das emulsões preparadas com emulsificantes obtidos da mesma espécie vegetal foram reportados por ALBA et al. (2021), que observaram que os polissacarídeos extraídos do fruto do baobá (*Adansonia digitata*) formaram emulsões estáveis ao passo que os extraídos da folha formavam emulsões que coalesciam rapidamente.

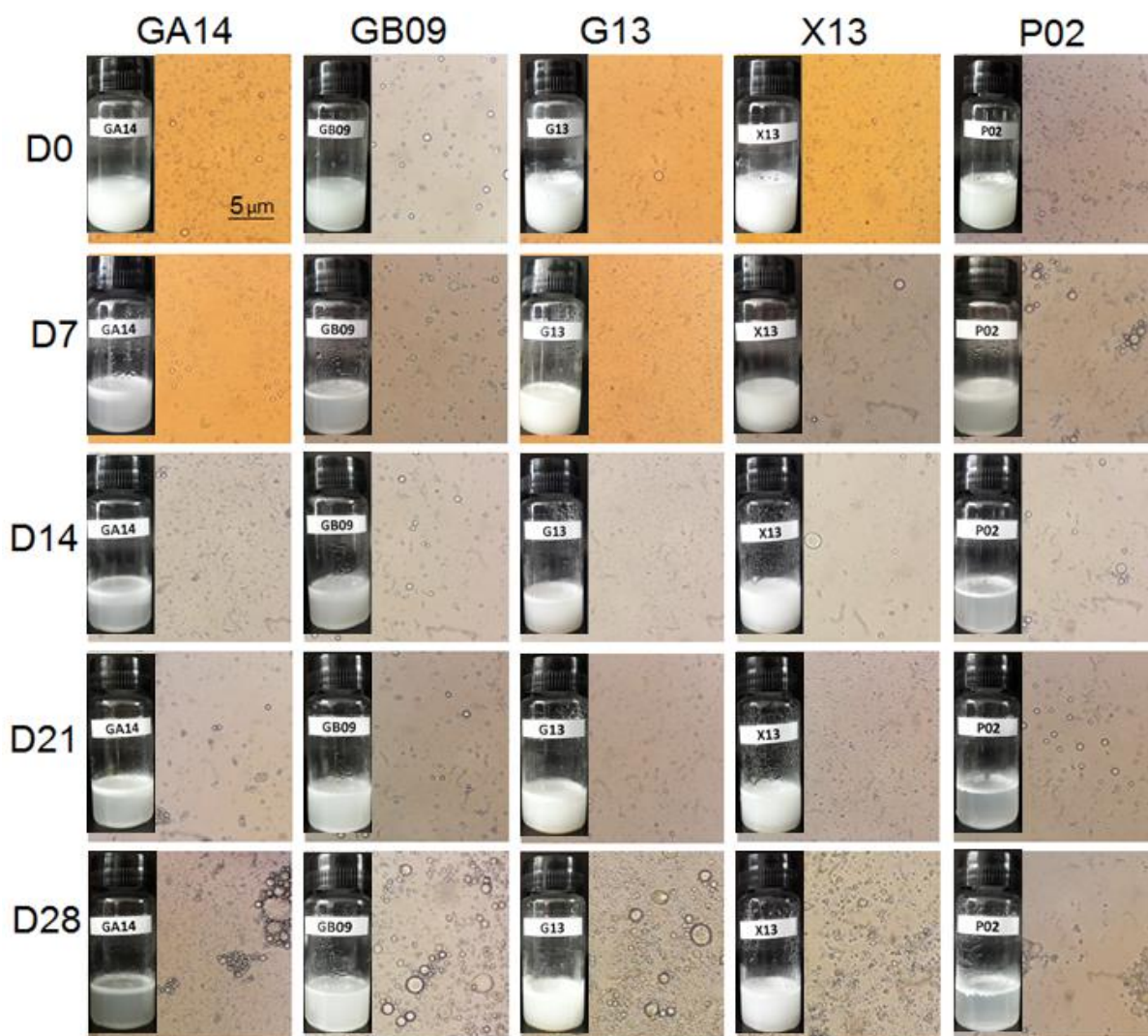
A análise visual (macroscópica) e microscópica das emulsões durante os 28 dias de armazenamento em ambiente refrigerado, está apresentada na figura 6. No dia 0, as gotículas de óleo de todas as emulsões estavam bem distribuídas, especialmente GB9 e G13, cujas gotículas pareciam estar bem mais espaçadas se comparadas as demais. É possível observar ainda que no dia 0, as amostras G13, X13 e P2 formaram uma camada de espuma que foi se desfazendo ao longo dos dias. Inserto Fig. 13. Vale salientar que a formação e manutenção de espumas em emulsões preparadas com gomas polissacarídicas está associada à dispersão de proteínas presentes no agente emulsificante, além disso, com a alta concentração de hidroxilas livres dos polissacarídeos, ocorre um aumento na repulsão dessas macromoléculas que tendem a se moverem para a interface óleo/água, estabilizando a espuma (SCIARINI et al., 2009).

Após 7 dias de armazenamento, com exceção de G13 e X13, é possível observar que GA14, GB9 e P2 formaram uma camada de creme. Além disso, já é possível observar focos de coalescência em P2, que contribuiu para o aumento do tamanho das gotículas. Esses resultados corroboram com os dados do índice de cremação avaliado na etapa 2 do planejamento experimental.

Com 14 dias de armazenamento, G13 e X13 já se apresentavam com uma fina camada de creme e nenhuma alteração significativa foi observada na morfologia das gotículas. A partir do dia 21, as gotículas de GA14 já começam a coalescer e formar pontos de agregação, enquanto GB9, G13 e X13 permanecem ainda inalteradas. Além disso, P2 já apresenta uma nítida separação entre as camadas de creme e soro

(Insert Fig. 13).

Figura 13 – Micrografias das emulsões GA14, GB9, G13, X13 e P2 capturadas durante os 28 dias de armazenamento em ambiente refrigerado ($10\pm 2^{\circ}\text{C}$). Aumento: 40 x. Os inserts mostram as imagens visuais das emulsões em cada dia de análise.



Fonte: A autora (2022)

Com 28 dias de armazenamento, todas as emulsões apresentaram focos de coalescência com um volume aumentado das gotículas de óleo. Vale salientar que GA14 também já apresentava uma nítida separação das fases entre a camada creme e soro (mais transparente), enquanto GB9, G13 e X13 a separação de fases ainda não era aparente, uma vez que a camada de soro permanecia mais turva e esbranquiçada que as demais. Ambas as emulsões GB9, G13 e X13 foram preparadas com a menor concentração de goma e polissacarídeo, respectivamente. Essa turbidez está relacionada a um maior enclausuramento das gotículas de óleo na fase de soro,

que são responsáveis por aumentar a turbidez da emulsão (TAN et al., 2020).

4.1.5 Conclusão

Neste trabalho, a maior velocidade de agitação (25000 rpm) e menor concentração de óleo (1,0 % v/v) testadas produziram emulsões com menor tamanho de gotícula e PDI, portanto, mais estáveis. Comparando as propriedades reológicas e emulsificantes da goma baraúna com as da goma arábica, foi verificado que a GB pode ser um excelente substituto emulsificante para as gomas comerciais já aplicadas nas indústrias, principalmente na área alimentar. Além disso, G, X e P também demonstraram possuir propriedades emulsificantes, contudo apenas G e X foram classificadas como melhores estabilizantes das emulsões ao longo do tempo (28 dias). A concentração das gomas e dos polissacarídeos não influenciou significativamente na estabilidade das emulsões, foi verificado que a concentração de 0,4 % (p/v) manteve as emulsões preparadas com amostras de GB, G e X estabilizadas por mais tempo (28 dias) que a GA e o P. Apesar de P não ter sido um agente emulsificante de boa estabilidade, novos estudos reduzindo a velocidade de agitação, o tempo de agitação e a concentração de óleo podem melhorar os seus parâmetros de estabilidade.

4.1.6 Agradecimentos

ECCM agradece a Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa de mestrado. Os autores agradecem a FACEPE e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, e ao Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami e ao Departamento de Farmácia pelo apoio técnico.

4.2 CAPÍTULO DE LIVRO (Aceite a ser publicado pela editora CRC Press)

Health Applications of Biodegradable Polymers

Carneiro-da-Cunha, M. G.^{1,2}; Granja, R. C. B.^{1,2}; Souza, A. A.^{1,2};
Melo, E. C. C.¹; Oliveira, W. F.¹; Correia, M. T. S.^{1*}*

*1. Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de
Pernambuco/UFPE, Recife, Pernambuco, Brasil*

2. Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami/LIKA/UFPE, Recife, Brasil



ACCEPTANCE LETTER

Dear Maria Tereza dos Santos Correia Ph.D and Maria das Gracas Carneiro Ph.D,

We are pleased to inform you that your participation with the chapter entitled "14. HEALTH APPLICATIONS OF BIODEGRADABLE POLYMER" has been ACCEPTED for publication in the book "Biodegradable Polymers: Concepts and Applications" edited by Taylor & Francis Group, LLC / CRC Press. We appreciate and thank you for your contribution.

We hope the book will be published in the next months.

For further assistance, please send an email to the address:
mdelrosariosalazar@unicesar.edu.co.

Thank you for submitting your work to our Book.

Kind regards,

Book Editors

Raúl Rodríguez Herrera
José Fernando Solanilla Duque
Héctor Samuel Villada Castillo
Margarita Salazar Sánchez

5. CONCLUSÕES

- A maior velocidade de agitação (25000 rpm) e menor concentração de óleo (1,0 % v/v) testadas produziram emulsões com menor tamanho de gotícula e PDI, portanto, mais estáveis.
- A goma da baraúna (GB) pode ser um excelente substituto emulsificante para as gomas comerciais já aplicadas nas indústrias, principalmente na área alimentar, devido suas semelhanças comportamentais e emulsificantes.
- A galactomanana (G), a xiloglucana (X) e o Policaju (P) também demonstraram possuir propriedades emulsificantes, contudo apenas G e X foram classificadas como melhores estabilizantes das emulsões ao longo do tempo (28 dias).
- A concentração das gomas e dos polissacarídeos não foi uma variável significativa que venha a prejudicar a estabilidade das emulsões aqui estudadas.
- A concentração das gomas e dos polissacarídeos a 0,4 % (p/v) manteve as emulsões preparadas com amostras de GB, G e X estabilizadas por mais tempo (28 dias) que a GA e o P.
- Apesar de P não ter sido um agente emulsificante de boa estabilidade, novos estudos reduzindo a velocidade de agitação, o tempo de agitação e a concentração de óleo podem melhorar os seus parâmetros de estabilidade.

REFERÊNCIAS

- ALBA, K.; DIMOPOULOU, M.; KONTOGIORGOS, V. (2021). Baobab polysaccharides as emulsifiers. **LWT**, v. 144, 111235, 2021.
- ALBUQUERQUE, P. B. S.; BARROS, W.; SANTOS, G. R. C.; CORREIA, M. T. S.; MOURÃO, P. A. S.; TEIXEIRA, J. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Characterization and rheological study of the galactomannan extracted from seeds of *Cassia grandis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 104, p. 127–134, 2014.
- ALBUQUERQUE, P. B.S.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Immobilization of bioactive compounds in *Cassia grandis* galactomannan-based films: Influence on physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 96, p. 727–735, 2017.
- ALSHAREF, J. M.; TAHA, M. R.; KHAN, T. A. Physical dispersion of nanocarbons in composites—a review. **Jurnal Teknologi**, v. 79, n. 5, 2017.
- AMIRABADI, S.; MILANI, J. M.; SOHBATZADEH, F. Effects of cold atmospheric-pressure plasma on the rheological properties of gum Arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 117, p. 106724, 2021.
- ANDRADE, F. J. E.; DE ALBUQUERQUE, P. B.; DE SEIXAS, J. R. P.; FEITOZA, G. S.; JÚNIOR, W. B.; VICENTE, A. A.; & DAS GRAÇAS CARNEIRO-DA-CUNHA, M. Influence of *Cassia grandis* galactomannan on the properties of sponge cakes: a substitute for fat. **Food & function**, v. 9, n. 4, p. 2456-2468, 2018.
- ANGARDI, V.; ETTEHADI, A.; YÜCEL, Ö. Critical Review of Emulsion Stability and Characterization Techniques in Oil Processing. **J. Energy Resour. Technol**, v. 144, n. 4, 040801, 2022.
- ARAGÃO-NETO, A. C.; SOARES, P. A. G.; LIMA-RIBEIRO, M. H. M.; CARVALHO, E. J. A.; CORREIA, M. T. S.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Combined therapy using low level laser and chitosan-policaçu hydrogel for wound healing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 268–272, 2017.
- ARRUDA, I. R. S.; ALBUQUERQUE, P. B. S.; SANTOS, G. R. C.; SILVA, A. G.; MOURÃO, P. A. S.; CORREIA, M. T. S.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Structure and rheological properties of a xyloglucan extracted from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 73, p. 31–38, 2015.
- ARRUDA, I. R.; SOUZA, M. P.; SOARES, P. A.; ALBUQUERQUE, P. B.; SILVA, T. D.; MEDEIROS, P. L.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Xyloglucan and Concanavalin A based dressings in the topical treatment of mice wound healing process. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100136, 2021.
- BAI, L.; HUAN, S.; LI, Z.; MCCLEMENTS, D. J. Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin,

and corn fiber gum. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 144–153, 2017.

BARCLAY, T. G.; DAY, C. M.; PETROVSKY, N.; GARG, S. Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 221, p. 94-112, 2019.

BARRETO-GARCIA, P. A. B.; BATISTA, S. G. M.; GAMA-RODRIGUES, E. F.; PAULA, A.; BATISTA, W. C. A. Short-term effects of forest management on soil microbial biomass and activity in caatinga dry forest, Brazil. **Forest Ecology and Management**, v. 481, p. 118790, 2021.

BRADFORD, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, n. 1-2, p. 248–254, 1976.

BUSATO, A.P.; F. REICHER, R. DOMINGUES, J.L.M. SILVEIRA, Rheological properties of thermally xyloglucan gel from the seeds of *Hymenaea courbaril*, **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 410–414, 2001.

CAI, X.; LI, C.; TANG, Q.; ZHEN, B.; XIE, X.; ZHU, W.; ZHOU, C.; WANG, L. Assembling kaolinite nanotube at water/oil interface for enhancing Pickering emulsion stability. **Applied Clay Science**, v. 172, n. 2019, p. 115–122, 2019.

CAMPOS, J. L. A.; ALBUQUERQUE, U. P. Indicators of conservation priorities for medicinal plants from seasonal dry forests of northeastern Brazil. **Ecological Indicators**, v. 121, p. 106993, 2021.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2008.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017.

CHAGAS, F. D. S.; LIMA, G. C.; DOS SANTOS, V. I. N.; COSTA, L. E. C.; DE SOUSA, W. M.; SOMBRA, V. G.; ... FREITAS, A. L. P. Sulfated polysaccharide from the red algae *Gelidiella acerosa*: Anticoagulant, antiplatelet and antithrombotic effects. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, n. 159, p. 415-421, 2020.

CHAKRABORTY, I.; SEN, I. K.; MONDAL, S.; ROUT, D.; BHANJA, S. K.; MAITY, G. N.; MAITY, P. Bioactive polysaccharides from natural sources: A review on the antitumor and immunomodulating activities. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, p. 101425, 2019.

CHANAMAI, R.; MCCLEMENTS, D. Comparison of gum arabic, modified starch, and whey protein isolate as emulsifiers: Influence of pH, CaCl₂ and temperature. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 120-125, 2002.

CHEN, J.; YING, G. G.; DENG, W. J. Antibiotic residues in food: extraction, analysis,

and human health concerns. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.67, n. 27, p. 7569-7586, 2019.

CHEN, L.; LONG, R.; HUANG, G.; HUANG, H. Extraction and antioxidant activities in vivo of pumpkin polysaccharide. **Industrial Crops and Products**, v. 146, p. 112199, 2020a.

CHEN, Y.; NARAYAN, S.; DUTCHER, C. S. Phase-Dependent Surfactant Transport on the Microscale: Interfacial Tension and Droplet Coalescence. **Langmuir**, v. 36, n. 49, p. 14904–14923, 2020b.

CHIVERO, P.; GOHTANI, S.; YOSHII, H.; NAKAMURA, A. Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions. **Food Research International**, v. 70, p. 7–14, 2015.

CHOUAIBI, M.; REZIG, L.; LAKOUD, A.; BOUSSAID, A.; HAMDY, S.; HASSOUNA, M.; FERRARI, G. Exploring potential new galactomannan source of *Retama reatam* seeds for food, cosmetic and pharmaceuticals: Characterization and physical, emulsifying and antidiabetic properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 1, n. 124, p. 1167-1176, 2018.

CONTATO, A. G.; OLIVEIRA, T. B.; ARANHA, G. M.; FREITAS, E. N.; ... POLIZELI, M. L. T. M. Prospection of Fungal Lignocellulolytic Enzymes Produced from Jatoba (*Hymenaea courbaril*) and Tamarind (*Tamarindus indica*) Seeds: Scaling for Bioreactor and Saccharification Profile of Sugarcane Bagasse. **Microorganisms**, v. 9, n. 533, 2021.

COSTA, C. R. L. DE M.; MENOLLI, R. A.; OSAKU, E. F.; TRAMONTINA, R.; DE MELO, R. H.; DO AMARAL, A. E.; ... MELLO, R. G. Exopolysaccharides from *Aspergillus terreus*: Production, chemical elucidation and immunoactivity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 654–664, 2019.

COX, S.; SANDALL, A.; SMITH, L.; ROSSI, M.; WHELAN, K. Food additive emulsifiers: a review of their role in foods, legislation and classifications, presence in food supply, dietary exposure, and safety assessment. **Nutrition Reviews**, v. 79, n. 6, p. 726–741, 2021.

COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECCI, C.; ALHAIQUE, F. (2007). Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 119, n. 1, p. 5–24, 2007.

DANAEI, M.; DEHGHANKHOLD, M.; ATAEI, S.; HASANZADEH DAVARANI, F.; JAVANMARD, R.; DOKHANI, A.; MOZAFARI, M. Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 57, 2018.

DÁVILA, L. P. V.; MAGGI, L. E.; RODRIGUEZ, A. F. R.; LACERDA, R. F.; PEREIRA, W. C. A.; SILVA, M. C.; ALVES, W. F.; NAVRRO, Z. P. V.; SANTOS, I. O.; RIBEIRO, I. F. N. Análise do efeito do ultrassom em sementes de *Hymenaea courbaril* L. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n. 11, p.105910-105921, 2021.

DENG, Z.; PAN, Y.; CHEN, W.; CHEN, W.; YUN, Y.; ZHONG, Q.; ... CHEN, H. Effects of cultivar and growth region on the structural, emulsifying and rheological characteristic of mango peel pectin. **Food Hydrocolloids**, 103, 105707, 2020.

DHAHRI, M.; SIOUD, S.; DRIDI, R.; HASSINE, M.; BOUGHATTAS, N. A.; ALMULHIM, F.; ... EMWAS, A.-H. M. Extraction, Characterization, and Anticoagulant Activity of a Sulfated Polysaccharide from *Bursatella leachii* Viscera. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14786–14795, 2020.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 1, p. 25-39, 2003.

DUARTE, M. M.; PAULA, S. R. P.; FERREIRA, F. R. L.; NOGUEIRA, A. C. Morphological characterization of fruit, seed and seedling and germination of *Hymenaea courbaril* L. (Fabaceae) ('Jatobá'). **Journal of Seed Science**, v. 38, 2016.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

DUCKE A. As espécies brasileiras de jatahy, jutahy ou jatobá (genero *Hymenaea* L.; leguminosas *cesalpiniaceas*). **Annaes da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 7, n. 3, p. 203-212, 1935.

EMILIANO, S. A.; BALLIANO, T. L. Prospecção de Artigos e Patentes sobre Plantas Medicinais Presentes na Caatinga Brasileira. **Cadernos de Prospecção**, v. 12, n. 3, p. 615-627, 2019.

ESPINOSA-SANDOVAL, L.; OCHOA-MARTÍNEZ, C.; AYALA-APONTE, A.; PASTRANA, L.; GONÇALVES, C.; CERQUEIRA, M. A. Polysaccharide-based multilayer nano-emulsions loaded with oregano oil: production, characterization, and in vitro digestion assessment. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, p. 878, 2021.

FALSAFI, S. R.; ROSTAMABADI, H.; NISHINARI, K.; AMANI, R.; JAFARI, S. M. The role of emulsification strategy on the electrospinning of β -carotene-loaded emulsions stabilized by gum Arabic and whey protein isolate. **Food Chemistry**, v. 374, p. 131826, 2022.

FARIAS, M. D. P.; ALBUQUERQUE, P. B. S.; SOARES, P. A. G.; SÁ, D. M. A. T.; VICENTE, A. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Xyloglucan from *Hymenaea courbaril* var. *courbaril* seeds as encapsulating agent of l-ascorbic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, Part B, p. 1559-1566, 2018.

FERNANDES, M.F.; CARDOSO, D.; QUEIROZ, L.P. An updated plant checklist of the Brazilian Caatinga seasonally dry forests and woodlands reveals high species richness and endemism. **J. Arid Environ.**; v. 174, 2020.

FERNANDES, R. N.; SIMIQUELI, A. A.; VIDIGAL, M. C. T. R.; MINIM, V. P. R.; MINIM, L. A. Kinetic stability of the oil-in-water emulsions and dynamic interfacial

properties of mixtures of sucrose esters and polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 357, p. 129693, 2021.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Liposome Drug Products**: Chemistry, Manufacturing, and Controls; Human Pharmacokinetics and Bioavailability; and Labeling Documentation. 2018. Disponível em: <<https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/liposome-drug-products-chemistry-manufacturing-and-controls-human-pharmacokinetics-and>>. Acesso em: 4 de fevereiro, 2022.

FLORES-ANDRADE, E.; ALLENDE-BALTAZAR, Z.; SANDOVAL-GONZÁLEZ, P. E.; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, M.; BERISTAIN, C. I.; PASCUAL-PINEDA, L. A. Carotenoid nanoemulsions stabilized by natural emulsifiers: Whey protein, gum Arabic, and soy lecithin. **Journal of Food Engineering**, v. 290, 2021.

FRANZOL, A. & REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, p. 1-9, 2015.

FREITAS, E. C. S.; PAIVA, H. N.; LEITE, H. G.; OLIVEIRA NETO, S. N. CRESCIMENTO E QUALIDADE DE MUDAS DE *Cassia grandis* Linnaeus f. EM RESPOSTA À ADUBAÇÃO FOSFATADA E CALAGEM. **Ciênc. Florest.** v. 27, 2017.

FROTA, H.; MENEZES, J. E. S.; SIQUEIRA, S. M. C.; RICARDO, N. M. P.; ARAÚJO, T. G.; SOUZA, C. A. G.; SANTOS, H. S. D. Preparação, caracterização físico-química e liberação controlada de micropartículas de galactomanana contendo alantoína. **Química Nova**, v. 41, p. 544-549, 2018.

FUENTES, J. A. M.; FERNÁNDEZ, I. M.; FERNÁNDEZ, H. Z.; SÁNCHEZ, J. L.; ALEMÁN, R. S.; NAVARRO-ALARCON, M.; BORRÁS-LINARES, I.; MALDONADO, S. A. S. Quantification of Bioactive Molecules, Minerals and Bromatological Analysis in Carao (*Cassia grandis*). **Journal of Agricultural Science**, v. 12, n. 3, p. 88-94, 2020.

GÁMEZ-ESPINOSA, E.; DEYÁ, C.; CABELLO, M.; BELLOTTI, N. Tannin from *Schinopsis balansae* applied to the nanofunctionalization of protective antifungal coatings. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 27, 100770, 2021.

GERENGI, H.; SAHIN, H. I. *Schinopsis lorentzii* Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 780–787, 2011.

GILBERT, R. G.; HESS, M.; JENKINS, A. D.; JONES, R. G.; KRATOCHVIL, P.; STEPTO, R. F. T. Dispersity in polymer science. **Pure Applied Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 351-353, 2009.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, F. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 1, p. 281–309, 2018.

GOMES, R. F.; DE LIMA, L. R. M.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; DE PAULA, R. C. M. Influence of galactomannan molar mass on particle size galactomannan-grafted-poly-N-isopropylacrylamide copolymers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 446-453, 2020.

GRANJA, R. C. B.; Neves, F. P. A.; FEITOZA, G. S.; SEIXAS, J. R. P. C.; SIQUEIRA, L. C. S. LIMA NETO, C. R. L. A.; SILVA, M. V.; CORREIA, M. T. S.; SOUZA, M. P.; Cunha, M. G. C. Avaliação do efeito do revestimento à base de quitosana na conservação pós-colheita do Umbu. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, p. 95693-95706, 2021

HAMED, M.; BOUGATEF, H.; KAROUD, W.; KRICHEN, F.; HADDAR, A.; BOUGATEF, A.; & SILA, A. Polysaccharides extracted from pistachio external hull: Characterization, antioxidant activity and potential application on meat as preservative. **Industrial Crops and Products**, v. 148, 112315, 2020.

HAN, Y.; CHENG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, N.; ZHU, X.; CHEN, X.; HUANG, Y. Effect of metal ions and pH on the emulsifying properties of polysaccharide conjugates prepared from low-grade green tea. **Food Hydrocolloids**, v. 102, 105624, 2020.

HARDING, S. E. et al. **An Introduction to Polysaccharide Biotechnology**. Boca Ratón: CRC Press, 2017.

HO, T. M.; RAZZAGHI, A.; RAMACHANDRA, A.; MIKKONEN, K. S. Emulsion characterization via microfluidic devices: A review on interfacial tension and stability to coalescence. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 299, 2022.

HOWARTH, W.J. Coalescence of drops in a turbulent flow field. **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 33–38, 1964.

HUNTER, R. J. Applications of the zeta potential. **Zeta Potential in Colloid Science**, p. 219-257, 1981.

HUSSEIN, M. A.; MOHAMMED, A. A.; ATIYA, M. A. Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Biomass**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/geociencias/cartas-e-mapas/informacoes-ambientais/15842-biomass.html?=&t=o-que-e>>. 2019. Acesso em: 17, Mar, 2022.

ISMAIL, I.; KAZEMZADEH, Y.; SHARIFI, M.; RIAZI, M.; MALAYERI, M. R.; & CORTÉS, F. Formation and stability of W/O emulsions in presence of asphaltene at reservoir thermodynamic conditions. **Journal of Molecular Liquids**, 112125, 2019.

JAMIR, K.; BADITHI, N.; VENUMADHAV, K.; & SESHAGIRIRAO, K. (2019). Characterization and comparative studies of galactomannans from *Bauhinia vahlii*, *Delonix elata*, and *Peltophorum pterocarpum*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 498–506, 2019.

JINDAL, M.; KUMAR, V.; RANA, V.; & TIWARY, A. K. Exploring potential new gum source *Aegle marmelos* for food and pharmaceuticals: Physical, chemical and functional performance. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 312–318, 2013.

JUSOH, N.; NOAH, N. F. M.; OTHMAN, N. Double emulsion (water-in-oil-in-water) system in succinic acid extraction-a stability study. **Chemical Engineering Transactions**, v. 63, p. 523-528, 2018.

KALE, S. N.; DEORE, S. L. Emulsion Micro Emulsion and Nano Emulsion: A Review. **Systematic Reviews in Pharmacy**, v. 8, n. 1, p. 39-47, 2017.

KAL TSA, O.; YANNIOTIS, S.; MANDALA, I. Stability properties of different fenugreek galactomannans in emulsions prepared by high-shear and ultrasonic method. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 487–496, 2016.

KARAMAN, R. P. M. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons. 2004.

KEDZIOR, S. A.; GABRIEL, V. A.; DUBÉ, M. A.; & CRANSTON, E. D. Nanocellulose in Emulsions and Heterogeneous Water-Based Polymer Systems: A Review. **Advanced Materials**, 2002404, 2020.

KHAN, B. M.; QIU, H-M.; XU, S-Y.; LIU, Y.; & CHEONG, K-L. Physicochemical characterization and antioxidant activity of sulphated polysaccharides derived from *Porphyra haitanensis*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 1155–1161, 2020.

KHEDR, A.; & STRIOLO, A. Quantification of Ostwald Ripening in Emulsions via Coarse-Grained Simulations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2019.

KHEZERLOU, A.; ZOLFAGHARI, H.; BANIHASHEMI, S. A.; FORGHANI, S.; & EHSANI, A. Plant gums as the functional compounds for edible films and coatings in the food industry: A review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 6, p. 2306–2326, 2021.

KIM, W.; WANG, Y.; & SELOMULYA, C. Dairy and plant proteins as natural food emulsifiers. **Trends in Food Science & Technology**, 2020.

KUAN, Y. H.; BHAT, R.; SENAN, C.; WILLIAMS, P. A.; KARIM, A. A. Effects of ultraviolet irradiation on the physicochemical and functional properties of gum arabic. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 19, p. 9154-9159, 2009.

KUMAR, A.; THAKUR, A.; & PANESAR, P. S. A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2019.

LEHR, F.; et al. Bubble-size distributions and flow fields in bubble columns. **AIChE Journal**, v. 48, p. 2426–2443, 2002.

LI, Q.; SHI, J.; DU, X.; MCCLEMENTS, D. J.; CHEN, X.; DUAN, M.; ... CHENG, Y. Polysaccharide conjugates from Chin brick tea (*Camellia sinensis*) improve the physicochemical stability and bioaccessibility of β -carotene in oil-in-water nanoemulsions. **Food Chemistry**, v. 357, 129714, 2021.

LIAO, D.; CHENG, C.; LIU, J.; ZHAO, L.; HUANG, D.-C.; CHEN, G. Characterization and antitumor activities of polysaccharides obtained from ginger (*Zingiber officinale*) by different extraction methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 894-903, 2020.

LIAO, Y.; LUCAS, D. A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 2851–2864, 2010.

LIMA, R. E.; MAIA, L. K.; LIMA, J. Produção de goma a partir do cajueiro. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, 2013.

LIU, C.; LEI, F.; LI, P.; JIANG, J.; WANG, K. Borax crosslinked fenugreek galactomannan hydrogel as potential water-retaining agent in agriculture. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, 116100, 2020.

LIU, J.; SHIM, Y. Y.; SHEN, J.; WANG, Y.; GHOSH, S.; REANEY, M. J. T. Variation of composition and functional properties of gum from six Canadian flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) cultivars. **International Journal of Food Science & Technology**, p. 51, n. 10, p. 2313–2326, 2016.

LIU, X.-X.; YAN, Y.-Y.; LIU, H.-M.; WANG, X.-D.; QIN, G.-Y. Emulsifying and structural properties of polysaccharides extracted from Chinese yam by an enzyme-assisted method. **LWT**, v. 111, p. 242–251, 2019.

LÓPEZ-LEGARDA, X.; ARBOLEDA-ECHAVARRÍA, C.; PARRA-SALDÍVAR, R.; ROSTRO-ALANIS, M.; ALZATE, J. F.; VILLA-PULGARÍN, J. A.; & SEGURA-SÁNCHEZ, F. Biotechnological production, characterization and in vitro antitumor activity of polysaccharides from a native strain of *Lentinus crinitus*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 3133-3144, 2020.

LOYEAU, P. A.; SPOTTI, M. J.; VINDEROLA, G.; CARRARA, C. R. Encapsulation of potential probiotic and canola oil through emulsification and ionotropic gelation, using protein/polysaccharides Maillard conjugates as emulsifiers. **LWT**, v. 150, p. 111980, 2021.

LU, Y.; MAO, L.; HOU, Z.; MIAO, S.; GAO, Y. Development of Emulsion Gels for the Delivery of Functional Food Ingredients: from Structure to Functionality. **Food Engineering Reviews**, 2019a.

LU, Y.; QIAN, X.; XIE, W.; ZHANG, W.; HUANG, J.; WU, D. Rheology of the sesame oil-in-water emulsions stabilized by cellulose nanofibers. **Food Hydrocolloids**, v. 94, n. 2019, p. 114–127, 2019b.

LUBAMBO, A. F.; LUCYSZYN, N.; PETZOLD, C. L.; DE CAMARGO, P. C.; SIERAKOWSKI, M.-R.; SCHREINER, W. H.; & SAUL, C. K. Self-assembled polystyrene/xyloglucan nanospheres from spin coating evaporating mixtures. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 126–132, 2011.

LUCENA, A. L. M.; ALBUQUERQUE, M. B.; ALVES, M. M.; APARECIDA, N.; ARAUJO, R. S. R.; COSTA, C. R. G. Growth and development of seedlings baraua (*Schinopsis brasiliensis* Engl.) in different shadow levels. **Phytology**, v 1, n. 1, 2021.

LUPO, C.; BOULOS, S.; NYSTRÖM, L. Influence of Partial Acid Hydrolysis on Size, Dispersity, Monosaccharide Composition, and Conformation of Linearly-Branched Water-Soluble Polysaccharides. **Molecules**, v. 25, 2982, 2020.

MA, F.; ZHANG, Y.; WEN, Y.; YAO, Y.; ZHU, J.; LIU, X.; ... TIKKANEN-KAUKANEN, C. Emulsification properties of polysaccharides from *Dioscorea opposita* Thunb. **Food Chemistry**, v. 221, p. 919–925, 2017

MAITY, P.; SEN, I. K.; CHAKRABORTY, I.; MONDAL, S.; BAR, H.; BHANJA, S. K.; MAITY, G. N. Biologically active polysaccharide from edible mushrooms: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 408–417, 2021.

MATANOCK, A.; LEE, G.; GIERKE, R.; KOBAYASHI, M.; LEIDNER, A.; PILISHVILI, T. Use of 13-valent pneumococcal conjugate vaccine and 23-valent pneumococcal polysaccharide vaccine among adults aged ≥ 65 years: updated recommendations of the Advisory Committee on Immunization Practices. **Morbidity and Mortality Weekly Report**, v. 68, n. 46, p. 1069, 2019.

MATSUYAMA, S.; KAZUHIRO, M.; NAKAUMA, M.; FUNAMI, T.; NAMBU, Y.; MATSUMIYA, K.; & MATSUMURA, Y. Stabilization of whey protein isolate-based emulsions via complexation with xanthan gum under acidic conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 111, p. 106365, 2021.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions**: principles, practices, and techniques. Boca Raton: CRC press, 2015.

MEDEIROS, S. R. A.; OLIVEIRA, V. A. D.; OLIVEIRA, A. M. C. D.; ARAUJO, M. L. H.; FEITOSA, J. P. D. A.; PAULA, R. C. M. D.; MOREIRA, R. D. A. *Caesalpinia pulcherrima* seed galactomannan on rheological properties of dairy desserts. **Ciência Rural**, v. 50, n. 6, e20190176, 2020.

MENDES, L. G.; MENDESA, F. R. S.; FURTADO, R. F.; FREIRE, G. A.; SALES, G. W. P.; COSTA, J. M. C.; NOGUEIRA, N. A. P.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; MOREIRA, R. A. Use of cashew gum combined with galactomannan for encapsulation of *Rosmarinus officinalis* essential oil. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 5, n. 4, p. 369-380, 2020.

MESQUITA, M. O. M.; PINTO, T. M. F.; MOREIRA, F. R. Potencial antimicrobiano de extratos e moléculas isolados de plantas da Caatinga: uma revisão. **Revista Fitos**, v. 11, n. 2, p. 119-249, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Instrução normativa nº 06, de 23 de setembro de 2008. Reconhece espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção. **Diário Oficial da União**: seção: 1, Brasília, DF, p. 8, 23 set. 2008.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, de 28 out. 1997.

MONTEIRO, F. M. F.; DE MEDEIROS E SILVA, G. M.; DA SILVA, J. B. R.; PORTO, C. S.; DE CARVALHO, L. B.; DE LIMA FILHO, J. L.; ... PORTO, A. L. F. Immobilization of trypsin on polysaccharide film from *Anacardium occidentale* L. and its application as cutaneous dressing. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 5, p. 884–888, 2007.

MOHAMMED, A. S. A.; NAVEED, M.; JOST, N. Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities). **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-13, 2021.

MUYLAERT, R. L.; VANCINE, M. H.; BERNARDO, R.; OSHIMA, J. E. F.; SOBRAL-SOUSA, T.; TONETTI, V. R.; NIEBUHR, B. B. RIBEIRO, M. C. Uma nota sobre os limites territoriais da Mata Atlântica. **Oecologia Australis**, v. 22, n. 3, p. 302–311, 2018.

NAIR, K. P. **Tree Crops**: Harvesting Cash from the World's Important Cash Crops. Índia: Springer, 2021.

NASEEMA, A.; KOVOORU, L.; BEHERA, A. K.; KUMAR, K. P.; & SRIVASTAVA, P. A critical review of synthesis procedures, applications and future potential of nanoemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 102318, 2021.

NIKMARAM, N.; ROOHINEJAD, S.; HASHEMI, S.; KOUBAA, M.; BARBA, F. J.; ABBASPOURRAD, A.; & GREINER, R. Emulsion-based systems for fabrication of electrospun nanofibers: food, pharmaceutical and biomedical applications. **RSC Advances**, v. 7, n. 46, p. 28951–28964, 2017.

NIU, F.; ZHOU, J.; NIU, D.; WANG, C.; LIU, Y.; SU, Y.; YANG, Y. Synergistic effects of ovalbumin/gum arabic complexes on the stability of emulsions exposed to environmental stress. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 14–20, 2015.

NOBBMANN, U.L. Polydispersity–What Does It Mean for DLS and Chromatography. 2014. Disponível em: <http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>. Acesso em 20, Dez, 2021.

OLIVEIRA, M. S.; OSHIRO-JUNIOR, J. A.; SATO, M. R.; CONCEIÇÃO, M. M.; MATANOCK, A.; LEE, G.; GIERKE, R.; KOBAYASHI, M.; LEIDNER, A.; PILISHVILI, T. Use of 13-Valent Pneumococcal Conjugate Vaccine and 23-Valent Pneumococcal

Polysaccharide Vaccine Among Adults Aged ≥ 65 Years: Updated Recommendations of the Advisory Committee on Immunization Practices. **MMWR Morb Mortal Wkly Rep.** v. 68, n. 46, p. 1069–1075, 2019.

PREMALATHA, M.; MATHAVAN, T.; SELVASEKARAPANDIAN, S.; SELVALAKSHMI, S.; MONISHA, S. Incorporation of NH 4 Br in Tamarind Seed Polysaccharide biopolymer and its potential use in electrochemical energy storage devices. **Organic Electronics**, v. 50, p. 418–425, 2017.

QI, X.; Wei, W.; Su, T.; Zhang, J.; & Dong, W. Fabrication of a new polysaccharide-based adsorbent for water purification. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, p. 368–377, 2018.

QIAN, L.; LIU, H.; LI, T.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. Purification, characterization and in vitro antioxidant activity of a polysaccharide AAP–3–1 from *Auricularia auricula*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1453–1464, 2020.

RASHID, F.; HUSSAIN, S.; & AHMED, Z. Extraction purification and characterization of galactomannan from fenugreek for industrial utilization. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 88–95, 2018.

REN, W.; ZHAO, S.; LIAN, Y.; YANG, Y.; TIAN, G.; ZHAO, C. Effects of hydrosoluble calcium ions and organic acids on citrus oil emulsions stabilized with citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, p. 100, 2020.

REZENDE, C.L.; SCARANO, F.R.; ASSADD, E. D. From hotspot to hopespot: an opportunity for the Brazilian Atlantic Forest. **Per-spectives in Ecology and Conservation**, v. 16, n. 4, p. 208–214, 2018.

RICHA, R.; & ROY CHOUDHURY, A. Exploration of polysaccharide based nanoemulsions for stabilization and entrapment of curcumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 1287–1296, 2020.

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

SANTOS, C. C. DE S.; GUILHON, C. C.; MORENO, D. S. A.; ALVIANO, C. S.; ESTEVAM, C. DOS S.; BLANK, A. F.; FERNANDES, P. D. Anti-inflammatory, antinociceptive and antioxidant properties of *Schinopsis brasiliensis* bark. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 213, p. 176–182, 2018.

SANTOS, F. M. S.; SILVA, A. I. M.; VIEIRA, C. B.; ARAÚJO, M. H.; SILVA, A. L. C.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; BEZERRA, R. S. Use of chitosan coating in increasing the shelf life of liquid smoked Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillet. **Journal of food science and technology**, v. 54, n. 5, p. 1304, 2017.

SARAIVA, A. M.; COUTINHO, F. N.; SILVA, R. O. D.; RANDAU, K. P.; XAVIER, H. S.; PISCIOTTANO, M. N. C. Atividade antimicrobiana de polifenóis isolados das

folhas de *Schinopsis brasiliensis* (Engl.) guiado por bioautografia. **Revista Fitos**, v. 14, n. 1, p. 10-25, 2020.

SARAIVA, A. M.; SARAIVA, C. L.; CORDEIRO, R. P.; SOARES, R. R.; XAVIER, H. S.; CAETANO, N. Atividade antimicrobiana e sinérgica das frações das folhas de *Schinopsis brasiliensis* Engl. frente a clones multirresistentes de *Staphylococcus aureus*. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 15, n. 2, p. 199–207, 2013.

SCIARINI, L. S.; MALDONADO, F.; RIBOTTA, P. D.; PÉREZ, G. T.; & LEÓN, A. E. Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 2, p. 306–313, 2009.

SETTE-DE-SOUZA, P. H.; MEDEIROS, F. D.; SANTANA, C. P.; ARAÚJO, R. M.; CARTAXO-FURTADO, N. A. O.; MACÊDO, R. O.; & MEDEIROS, A. C. D. Thermal decomposition profile of chitosan microparticles produced with *Schinopsis brasiliensis* Engler extract. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 829–834, 2017.

SHAH, R. K.; SHUM, H. C.; ROWAT, A. C.; LEE, D.; AGRESTI, J. J.; UTADA, A. S.; WEITZ, D. A. Designer emulsions using microfluidics. **Materials Today**, v. 11, n. 4, p. 18-27, 2008.

SHAKEEL, A.; MAHMOOD, H.; FAROOQ, U.; ULLAH, Z.; YASIN, S.; IQBAL, T.; MONIRUZZAMAN, M. Rheology of pure ionic liquids and their complex fluids: A review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2019.

SHANG, H.; ZHAO, J.; GUO, Y.; ZHANG, H.; DUAN, M.; WU, H. Extraction, purification, emulsifying property, hypoglycemic activity, and antioxidant activity of polysaccharides from comfrey. **Industrial Crops and Products**, v. 146, 112183, 2020.

SHINNAR, R.; CHURCH, J.M. Predicting particle size in agitated dispersions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, p. 253–256, 1960.

SILVA, A. C. C.; DE ALMEIDA, R. R.; DA CRUZ SOUSA, A. C.; MARTÍNEZ, F. N. A.; DENARDIN, J. C.; DE MORAIS, S. M.; RICARDO, N. M. P. S. Xyloglucan-based hybrid nanocomposite with potential for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2020c.

SILVA, L. M.; ARAÚJO, L. F. S.; ALVEZ, R. C.; ONO, L.; SÁ, D. A. T.; DA CUNHA, P. L. R.; MACIEL, J. S. Promising alternative gum: Extraction, characterization, and oxidation of the galactomannan of *Cassia fistula*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 436-444, 2020b.

SILVA, M. J. F. DA, RODRIGUES, A. M.; VIEIRA, I. R. S.; NEVES, G. DE A.; MENEZES, R. R.; GONÇALVES, E. DA G. DO R.; PIRES, M. C. C. Development and characterization of a babassu nut oil-based moisturizing cosmetic emulsion with a high sun protection factor. **RSC Advances**, v. 10, n. 44, p. 26268–26276, 2020d.

SILVA, P. H. R.; DA CONCEIÇÃO, C. S.; LEAL, C. M.; DA SILVA, W. J.; DA GAMA,

M. A. S.; DA SILVA, M. V.; DE SOUZA, E. B. Caatinga biome plant extracts affect the planktonic growth and biofilm formation of *Xanthomonas citri* pv. *viticola*. **Journal of Plant Pathology**, 2020a.

SIRACUSA, R.; FUSCO, R.; PERITORE, A. F.; CORDARO, M.; D'AMICO, R.; GENOVESE, T.; IMPELLIZZERI, D. The Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of *Anacardium occidentale* L. Cashew Nuts in a Mouse Model of Colitis. **Nutrients**, v. 12, n. 3, p. 834, 2020.

SMALYUKH, I. I. Liquid Crystal Colloids. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 9, p. 207-226, 2018.

SOARES, P. A. G.; BOURBON, A. I.; VICENTE, A. A.; ANDRADE, C. A. S.; BARROS, W.; CORREIA, M. T. S.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Development and characterization of hydrogels based on natural polysaccharides: Policaju and chitosan. **Materials Science and Engineering**, v. 42, p. 219–226, 2014.

SOUZA, M.; CERQUEIRA, M.; SOUZA, B.; TEIXEIRA, J.; PORTO, A.; VICENTE, A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. Polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaju) as a coating for Tommy Atkins mangoes. **Chemical Papers**, v. 64, n. 4, 2010.

SOUZA, M. P.; VAZ, A. F.; COSTA, T. B.; CERQUEIRA, M. A.; DE CASTRO, C. M.; VICENTE, A. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G. Construction of a biocompatible and antioxidant multilayer coating by layer-by-layer assembly of κ-carrageenan and quercetin nanoparticles. **Food and bioprocess technology**, v. 11, n. 5, p. 1050-1060, 2018.

STAN, C. A.; TANG, S.K.Y.; WHITESIDES, G.M. Independent Control of Drop Size and Velocity in Microfluidic Flow-Focusing Generators Using Variable Temperature and Flow Rate. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 2399-2402, 2009.

STEHMANN, J.R. et al. **Plantas da Floresta Atlântica**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2009.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman press, 1996.

SULIEMAN, A. M. E. H. Gum Arabic as Thickener and Stabilizing Agents in Dairy Products. **Gum Arabic: Structure, Properties, Application and Economics**, p. 151-165, 2018.

SUN, Y.; ZHANG, Z.; CHENG, L.; ZHANG, X.; LIU, Y.; ZHANG, R.; WU, Z. Polysaccharides confer benefits in immune regulation and multiple sclerosis by interacting with gut microbiota. **Food Research International**, v. 149, p. 110675, 2021.

TADROS, T. F. **Emulsion Formation and Stability**. New York: John Wiley & Sons, 2013.

TAHA, A.; HU, T.; ZHANG, Z.; BAKRY, A. M.; KHALIFA, I.; PAN, S.; & HU, H. Effect of different oils and ultrasound emulsification conditions on the physicochemical properties of emulsions stabilized by soy protein isolate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 49, p. 283-293, 2018.

TAN, C.-C.; KARIM, A. A.; UTHUMPORN, U.; & GHAZALI, F. C. Effect extraction temperature on the emulsifying properties of gelatin from black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) skin. **Food Hydrocolloids**, v. 108, 106024, 2020.

TOSI, M. M.; RAMOS, A. P.; ESPOSTO, B. S.; JAFARI, S. M. Dynamic light scattering (DLS) of nanoencapsulated food ingredients. **Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients**, p. 191–211, 2020.

UDOMRATI, S.; KHALID, N.; GOHTANI, S.; NAKAJIMA, M.; NEVES, M. A.; UEMURA, K.; & KOBAYASHI, I. Effect of esterified oligosaccharides on the formation and stability of oil-in-water emulsions. **Carbohydrate Polymers**, v. 143, p. 44-50, 2016.

VATANKHAH, H.; TAHERIAN, A. R.; RAMASWAMY, H. S. High-pressure induced thermo-viscoelasticity and dynamic rheology of gum Arabic and chitosan aqueous dispersions. **LWT**, v. 89, p. 291-298, 2018.

VELAYATI, A.; NOURI, A. Emulsification and emulsion flow in thermal recovery operations with a focus on SAGD operations: A critical review. **Fuel**, v. 267, 117141, 2020.

VERMA, S.; RIMPY, AHUJA, M. Carboxymethyl modification of *Cassia obtusifolia* galactomannan and its evaluation as sustained release carrier. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 3823-3834, 2020.

WANG, C.; HE, Y.; TANG, X.; LI, N. Sulfation, structural analysis, and anticoagulant bioactivity of ginger polysaccharides. **Journal of Food Science**, 2020.

WANG, L.; YOUNG OH, J.; JAYAWARDENA, T. U.; JEON, Y.-J.; RYU, B. Anti-inflammatory and anti-melanogenesis activities of sulfated polysaccharides isolated from *Hizikia fusiforme*: Short communication. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 545-550, 2019.

WEI, Y.; XIE, Y.; CAI, Z.; GUO, Y.; WU, M.; WANG, P.; ZHANG, H. Interfacial and emulsion characterisation of chemically modified polysaccharides through a multiscale approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 580, p. 480-492, 2020.

WHITBY, C.; & WANLESS, E. Controlling Pickering Emulsion Destabilisation: A Route to Fabricating New Materials by Phase Inversion. **Materials**, v. 9, n. 8, 2016.

PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Handbook of hydrocolloids. 3 ed. Woodhead Publishing, 2021.

WU, J. CHEN, X.; QIAO, K.; SU, Y.; LIU, Z. Purification, structural elucidation, and in

vitro antitumor effects of novel polysaccharides from *Bangia fuscopurpurea*. **Food Science and Human Wellness**, v. 10, p. 63–71, 2021.

WUSIMAN, A.; HE, J.; CAI, G.; ZHU, T.; BO, R.; LIU, Z.; WANG, D. Alhagi honey polysaccharides encapsulated into PLGA nanoparticle-based pickering emulsion as a novel adjuvant to induce strong and long-lasting immune responses. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2022.

YAMASHITA, Y. et al. *Cosmetic Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2017.

YANG, S. C.; BENITA, S. Enhanced absorption and drug targeting by positively charged submicron emulsions. **Drug Development Research**, v. 50, n. 3-4, p. 476–486, 2000.

YANG, S.; DING, F.; GAO, Z.; GUO, J.; CUI, J.; ZHANG, P. Fabrication of Poly(ethylene glycol) Capsules via Emulsion Templating Method for Targeted Drug Delivery. **Polymers**, v. 12, n. 5, 1124, 2020b.

YANG, X.; LI, A.; LI, X.; SUN, L.; GUO, Y. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures. **Trends in Food Science & Technology**, 102, p. 1-15, 2020a.

YAZDI, M. E. T.; NAZARNEZHAD, S.; MOUSAVI, S. H.; SADEGH AMIRI, M.; DARROUDI, M.; BAINO, F.; KARGOZAR, S. Gum Tragacanth (GT): A versatile biocompatible material beyond borders. **Molecules**, v. 26, n. 6, p. 1510, 2021.

YU, Y.; SHEN, M.; SONG, Q.; XIE, J. Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 91–101, 2018.

ZAICHIK, S.; STEINBRING, C.; JELKMANN, M.; BERNKOP-SCHNÜRCH, A. Zeta potential changing nanoemulsions: Impact of PEG-corona on phosphate cleavage. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 581, 119299, 2020.

ZEMBYLA, M.; MURRAY, B. S.; SARKAR, A. Water-in-oil emulsions stabilized by surfactants, biopolymers and/or particles: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 104, p. 49-59, 2020.

ZENG, F.; CHEN, W.; HE, P.; ZHAN, Q.; WANG, Q.; WU, H.; ZHANG, M. (2020). Structural characterization of polysaccharides with potential antioxidant and immunomodulatory activities from Chinese water chestnut peels. **Carbohydrate Polymers**, 116551, 2020.

ZHANG, H.; ZOU, P.; ZHAO, H.; QIU, J.; REGENSTEIN, J. M.; YANG, X. Isolation, purification, structure and antioxidant activity of polysaccharide from pinecones of *Pinus koraiensis*. **Carbohydrate Polymers**, 117078, 2020.

ZHANG, S.; HE, Z.; CHENG, Y.; XU, F.; CHENG, X.; WU, P. Physicochemical characterization and emulsifying properties evaluation of RG-I enriched pectic

polysaccharides from *Cerasus humilis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 260, 117824, 2021.

ZHANG, Hui; DENG, Lingli. Emulsifying Properties. In: **Food Hydrocolloids**. Springer, Singapore, 2021. p. 171-206.

ZHAO, S.; REN, W.; GAO, W.; TIAN, G.; ZHAO, C.; BAO, Y.; ... ZHENG, J. Effect of mesoscopic structure of citrus pectin on its emulsifying properties: Compactness is more important than size. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 80, 88, 2020.

ZHAO, Y.; WANG, C.; CHOW, A. H. L.; REN, K.; GONG, T.; ZHANG, Z.; ZHENG, Y. Self-nanoemulsifying drug delivery system (SNEDDS) for oral delivery of Zedoary essential oil: Formulation and bioavailability studies. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 383, n. 1-2, p. 170–177, 2010.

ZHOU, L. et al. Applications and effects of ultrasound assisted emulsification in the production of food emulsions: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 110, p. 493–512, 2021.

ZHU, Y.; GAO, H.; LIU, W.; ZOU, L.; & MCCLEMENTS, D. J. A Review of the Rheological Properties of Dilute and Concentrated Food Emulsions. **Journal of Texture Studies**, 2019.

ZHU, Y.; YU, X.; GE, Q.; LI, J.; WANG, D.; WEI, Y.; OUYANG, Z. Antioxidant and anti-aging activities of polysaccharides from *Cordyceps cicadae*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, p. 394-400, 2020.

APÊNDICE A – GRÁFICO DE SUPERFÍCIE DOS EFEITOS ESTIMADOS (VALORES ABSOLUTOS) DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES: [GA, GB, G, X, P] – CONCENTRAÇÃO DO POLISSACARÍDEO, [ÓLEO] – CONCENTRAÇÃO DO ÓLEO, VELOCIDADE – VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E TEMPO – TEMPO DE AGITAÇÃO, SOBRE O TAMANHO DAS GOTÍCULAS (A, B, C, D E E) E ÍNDICE DE POLIDISPERSIVIDADE (PDI) (F, G, H, I E J) DAS EMULSÕES. GA (GOMA ARÁBICA), GB (GOMA DA BARAÚNA), G (GALACTOMANANA), X (XILOGLUCANA) E P (POLICAJU).

