

JOAINE AMARAL

**ESTUDO REOLÓGICO DA GALACTOMANANA DE
SEMENTES DE *Cassia fastuosa***

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Bioquímica.

CURITIBA
1998

JOAINE AMARAL

**ESTUDO REOLÓGICO DA GALACTOMANANA DE
SEMENTES DE *Cassia fastuosa***

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Bioquímica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski

Curitiba

1998

JOAINE AMARAL

**ESTUDO REOLÓGICO DA GALACTOMANANA DE SEMENTES
DE “*Cassia fastuosa*”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no curso de pós-graduação em Bioquímica da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Profª. Dra. Maria Rita Sierakowski
Departamento de Química, UFPR

Profª. Dra. Joana Léa M. S. Ganter
Departamento de Bioquímica, UFPR

Prof. Dr. Miguel Daniel Nosedá
Departamento de Bioquímica, UFPR

Curitiba, 26 de junho de 1998.

Se trabalharmos sobre o mármore, o trabalho perecerá.

*Se o fizermos sobre o metal, o tempo apagará. Se
erguermos templos, eles desmoronarão, transformando-
se em pó. Mas, se trabalharmos a inteligência imortal
dos homens, se lhe incutirmos princípios elementares,
gravaremos nestas placas algo que nenhum tempo
poderá apagar, e que brilhará por toda a eternidade.*

Dedicatória:

*Àqueles aos quais devo a existência, dos quais herdei a
coragem e segui a persistência. Àqueles que mesmo
distantes, estão e estarão sempre presentes, aqueles que
têm o coração adimensional, que esperaram e com
certeza comemoram comigo a vitória. Enfim, as pessoas
mais incríveis que tive a oportunidade de conhecer e ter
o grande privilégio de chamar PAI e MÃE.*

Agradecimentos:

Aos meus pais, João e Luciene, e meus irmãos Leopoldo e Alexandre, que embora distantes, sempre se tornaram presentes nos momentos difíceis, bem como na comemoração de cada conquista alcançada;

Aos “meus pais e irmãos adotivos”, Luiz e Neusa, Sandro, Cláudia, Rodrigo e Diego, que não só me receberam de braços abertos, como também me deram o apoio, incentivo e carinho como se fossem a minha própria família;

À professora Dra. Maria Rita Sierakowski, pela orientação, apoio, incentivo e amizade durante o transcorrer deste trabalho, que foi indispensável para realização do mesmo;

Às professoras Dra. Joana Léa Silveira Ganter e Dra. Fany Reicher, pela utilização do reômetro Haake, que tornou possível a realização dos experimentos de medidas dinâmicas, bem como pelo apoio e incentivo.

À professora Dra. Tânia Bresolin, pelo grande auxílio e paciência na realização dos experimentos de medidas dinâmicas, bem como pela sua importante colaboração no planejamento dos mesmos.

Ao professor Dr. Philip A.J. Gorin, pelas análises de CG-EM e ^{13}C -RMN.

Ao amigo Rilton Alves de Freitas, pela colaboração fundamental na realização deste trabalho, bem como pela amizade e companheirismo;

A aluna de mestrado Gisele pelo seu auxílio e paciência durante a realização dos experimentos de medidas dinâmicas.

Às queridas amigas Marcia Roberta dos Santos e Mariléia dos Santos, pela atenção e carinho sempre presentes, mostrando como a força da amizade engrandece o espírito;

À amiga Fabiane Fortes e seus familiares Carlos, Maria Rosa e Luiz Roberto, pela amizade, cumplicidade e confiança depositadas;

Aos amigos Sebastião de Paula P. Júnior e Ocimar Baglioli, pelo apoio e amizade demonstrados no pouco tempo de convivência;

À amiga Marli Miriam de Souza Lima, pela amizade, companheirismo e espírito de colaboração, os quais se tornaram muito importantes na realização deste trabalho;

À amiga e companheira de curso Siumara Túlio, pela amizade e confiança depositadas mesmo em tão pouco tempo de convivência, os quais tenho muito orgulho em ter conquistado;

Aos amigos e companheiros de trabalho, Liliane Pires, Sandra Martin, Lucy Ono e Paulo C. Leal, pela paciência, incentivo e apoio nos momentos difíceis;

À Marilze, Tereza (Departamento de Bioquímica) e Diel (Departamento de Química), pelo apoio e atenção;

À equipe da biblioteca do Setor de Ciências Biológicas, em especial as bibliotecárias Telma e Izabela, pela atenção e cooperação dispensadas;

Aos Departamentos de Química e Bioquímica;

À todos os professores, colegas de curso, funcionários e amigos que contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

E acima de tudo a DEUS, por ter me dado, com a vida, a vontade de realizar ideais.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	XI
Lista de figuras.....	XII
Lista de abreviaturas e símbolos	XVI
Resumo	XVII
I – INTRODUÇÃO	01
1 – Carboidratos de fontes vegetais	01
2 – Galactomanana: Estrutura e Principais fontes em sementes	02
3 – Reologia	05
3.1 – Fatores que afetam a viscosidade	17
3.2 – Viscoelasticidade	20
4 – Géis de Polissacarídeos	25
5 - Géis binários de galactomanana/xantana	30
II – OBJETIVOS	39
III – METODOLOGIA	40
1 – Materiais:.....	40
1.1. Reagentes	40
1.2.Sementes	40
2 – Métodos gerais.....	40
3 – Obtenção dos polissacarídeos.....	41
3.1. Extração aquosa a temperatura ambiente	41
3.2. Extração aquosa a quente 44°C	42
3.3. Extração alcalina	42

4 – Purificação do polissacarídeo F1 do endosperma de sementes de <i>Cassia fastuosa</i>	42
5 – Hidrólises Ácidas	43
6 – Redução e Acetilação dos produtos das hidrólises ácidas	43
7 – Determinação da massa molar em sistema dinâmico	44
10 – Ressonância magnética nuclear de carbono treze	46
11 – Análises reológicas	47
9.1. – Preparo das amostras	47
9.2. – Equipamentos	47
9.3. - Influência da concentração do polissacarídeo sobre os valores de viscosidade absoluta e determinação da viscosidade intrínseca	47
9.4. - Determinação das concentrações críticas da galactomanana e xantana	48
9.5. - Efeito da adição de diferentes sais e influência da temperatura sobre os valores de viscosidade do polissacarídeo	48
9.6. Interação entre a galactomana e xantana	49
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
1 – Extração, purificação e determinação da composição química	50
2 – Determinação da massa molar da galactomanana	56
3 – Análise do comportamento reológico da galactomanana em solução	57
4 - Análise do comportamento reológico da xantana comercial em solução	70
5- Interações entre xantana e galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	76
6- Efeito da temperatura nas misturas de galactomanana/xantana	85
7- Determinação da região de comportamento linear	86
8- Análises reológicas das misturas de galactomanana/xantana em sistema dinâmico	89

9- Influência da temperatura nas medidas reológicas em sistema dinâmico	94
V – CONCLUSÕES	96
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

Lista de Tabelas

1 - Composição monossacarídica dos polissacarídeos obtidos do endosperma de sementes de <i>Cassia fastuosa</i>	51
2 - Composição química da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	54
3 - Deslocamentos químicos (em ppm) da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	55
4 - Viscosidade específica para a galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> , dissolvida em água destilada e NaCl 0,1 mol/L	58
5 - Viscosidade específica para xantana dissolvida em água destilada e NaCl 0,1 mol/L	72
6 - Viscosidade específica para as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 1,5 g/L em água destilada.....	78
7 - Viscosidade específica para as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 4,0 g/L em água destilada.....	79
8 - Viscosidade específica para as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 1.5 g/L em NaCl 0,1 mol/L.....	81
9- Viscosidade específica para as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 4,0 g/L em NaCl 0,1 mol/L.....	81
10 - Viscosidade específica para a mistura de galactomanana/xantana 1:1 na concentração de 4,0 g/L em água destilada.....	85

18 – Espectro de R.M.N. - ^{13}C da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	55
19 – Região de C-1 do espectro de R.M.N. - ^{13}C da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	56
20 - Viscosidade específica em função da concentração para a galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	58
21 - Análise do comportamento reológico (velocidade de cisalhamento x tensão de cisalhamento) da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	59
22 - Análise do comportamento reológico (viscosidade x velocidade de cisalhamento) da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	59
23 - Representação gráfica da viscosidade intrínseca da galactomana de <i>Cassia fastuosa</i>	61
24 - Determinação das concentrações críticas da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i>	63
25 - Determinação das concentrações críticas da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> , utilizando a equação de HUGGINS	63
26 - Influência da temperatura e adição de eletrólitos (cloretos e sulfatos monovalentes) sobre a viscosidade absoluta da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> na concentração de 1,5 g/L.....	65
27 - Influência da temperatura e adição de eletrólitos (cloretos e sulfatos bivalentes) sobre a viscosidade absoluta da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> na concentração de 1,5 g/L.....	66
28 - Influência da temperatura e adição de eletrólitos (cloretos e sulfatos monovalentes) sobre a viscosidade absoluta da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> na concentração de 4,0 g/L.....	67

29 - Influência da temperatura e adição de eletrólitos (cloretos e sulfatos bivalentes) sobre a viscosidade absoluta da galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> na concentração de 4,0 g/L.....	68
30 - Análise do comportamento reológico (velocidade de cisalhamento x viscosidade) para xantana.....	71
31 - Representação gráfica da viscosidade intrínseca da xantana em NaCl 0,1 mol/L	74
32 – Representação gráfica da determinação das concentrações críticas, c^* e c^{**} , para a goma xantana em NaCl 0,1 mol/L	75
33 – Viscosidade específica paras as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 1,5 g/L em água destilada	78
34 – Viscosidade específica paras as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 4,0 g/L em água destilada	80
35 – Viscosidade específica paras as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 1,5 g/L em NaCl 0,1 mol/L	82
36 – Viscosidade específica paras as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 4,0 g/L em NaCl 0,1 mol/L	82
37 – Viscosidade específica em função da temperatura para galactomanana, xantana e misturas na concentração final de 4,0 g/L em água destilada.....	86
38 – Determinação da faixa de linearidade do comportamento viscoelástico para a mistura galactomanana/xantana (1:1) na concentração de 1,5 g/L	87
39 – Determinação da faixa de linearidade do comportamento viscoelástico para a mistura galactomanana/xantana (1:1) na concentração de 4,0 g/L	88
40 – Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da frequência para a galactomanana de <i>Cassia fastuosa</i> na concentração de 4,0 g/L	89

41 – Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da frequência para a xantana na concentração de 4,0 g/L	90
42 - Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da frequência para a xantana 1,5 g/L	91
43 - Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da frequência para a mistura galactomanana /xantana (1:1) na concentração de 1,5 g/L	92
44 - Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da frequência para a mistura galactomanana /xantana (1:1) na concentração de 4,0 g/L	93
45 - Módulos de elasticidade (G') e viscosidade (G'') e viscosidade dinâmica (η^*) em função da temperatura para a mistura galactomanana /xantana (1:1) na concentração de 4,0 g/L	94

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

η^* - viscosidade dinâmica

$\eta_{\text{abs.}}$ - viscosidade absoluta

$\eta_{\text{esp.}}$ - viscosidade específica

$\eta_{\text{red.}}$ - viscosidade reduzida

$\eta_{\text{rel.}}$ - viscosidade relativa

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca

C^* - concentração crítica

C^{**} - concentração crítica no regime concentrado

d.i. - diâmetro interno

G' - módulo de estocagem ou elástico

G'' - módulo de perda ou viscoso

K' - constante de Huggins

MHz - mega hertz

p.p.m. - partes por milhão

R.M.N. - ^{13}C – ressonância magnética nuclear de carbono treze

RESUMO

A partir do endosperma de *Cassia fastuosa*, moído e inativado, por extração aquosa obteve-se um biopolímero com rendimento de 41,3 %, constituído basicamente por uma galactomanana que apresentou, por análises de alditóis acetato, relação molar média para unidades de manose:galactose de 3,55:1, e que por R.M.N.-¹³C., mostrou a predominância de díades de manose não substituídas. O estudo reológico desse material permitiu a determinação da viscosidade intrínseca como sendo de 1041 e 963 mL/g, respectivamente, em água destilada e solução de NaCl 0,1 mol/L. Os valores de concentração crítica encontrados foram aproximadamente 2,0 e 5,0 g/L, respectivamente, para os regimes diluído e semi-diluído. Os perfis de viscosidade absoluta versus variação de temperatura com diferentes cátions e ânions mono e bivalentes mostraram que alguns deles como o potássio, o cobre, o magnésio e o sulfato, sobre certas condições de concentração e temperatura, podem favorecer o aumento dessa viscosidade. As análises do sistema galactomanana/xantana em concentrações de misturas de 1,5 e 4,0 g/L com variação e ou frequência fixa mostraram sinergia e a formação de géis, cuja proporção de 50% de cada um dos dois polissacarídeos foi escolhida para estudo. Os reogramas mostraram que não há necessidade da presença de eletrólitos no sistema e nem do pré-aquecimento da xantana. Em sistema dinâmico, os valores dos módulos de elasticidade (G') e de perda (G'') permitiram verificar a obtenção de géis verdadeiros, em ambas as concentrações das misturas que apresentaram temperatura de fusão próxima a 45° C.

ABSTRACT

The seeds from *Cassia fastuosa* inactivated, crushed and submitted to exhaustive aqueous extractions produced a polysaccharide with yields of 41.3%, formed by a galactomannan, with M/G ratio of 3.55, as analyzed by C.G- M.S. The ¹³C-n.m.r. spectrum showed in C-4 region the predominance of mannose units not substituted. The intrinsic viscosity intrinsic was 1036 and 926 mL/g, respectively to, aqueous and NaCl (0,1 mol/L) solution. The critical concentrations were 1.6 and 4.0, respectively, to dilute and semi-dilute system. The rheogram of absolute viscosity versus temperature with different cations or anions, showed that some as K⁺, Cu⁺², Mg⁺² and SO₄⁻² can increase the viscosity, by certain parameters of concentration and temperature. The rheological properties of blends of galactomannan and xanthan analyzed in water at 20°C showed synergistic interactions at concentrations of 1.5 and 4.0 with 50% of each polysaccharide in the mixture, in absence of electrolyte and preheated. The values of the storage modulus (G') and loss modulus (G'') showed the presence of true gels, which melt at 45°C.

1. CARBOIDRATOS DE FONTES VEGETAIS:

É de grande importância ter algum conhecimento da Terra e da vida que se encontra nela, já que nossa existência sobre a mesma está controlada por muitos fatores tais como o solo, o ar, os animais e as plantas. A observação e o estudo constante do mundo que nos rodeia levou ao descobrimento de novos elementos úteis na natureza e novas técnicas para modificá-los e torná-los adequados às nossas necessidades. Este processo de aprendizado, que começou com o homem primitivo, tem sido contínuo e cumulativo, portanto nossa forma atual de vida é resultado da exploração e aproveitamento do nosso meio ambiente. A natureza é o grande manancial que, desde a aparição da espécie humana na face da Terra, vem fornecendo ao homem os recursos básicos para sua sobrevivência e, no entanto, a humanidade não assumiu que, parte importante do nosso meio ambiente, são os vegetais.

A magnitude na qual dependemos das plantas e o imenso consumo que fazemos delas, fazem com que sejam nossos principais recursos naturais. A menos que aprendamos a usá-los inteligentemente e pratiquemos o conservacionismo no seu sentido mais amplo, as predições pessimistas é a que estaremos em um futuro não muito longínquo encarados a uma escassez destes recursos. Nesse sentido, o conhecimento de requisitos ótimos para o cultivo, bem como a seleção e melhoramento genético e a exploração das propriedades aplicativas industriais e farmacêuticas dos produtos destas espécies, poderão favorecer o interesse econômico e contribuir para uma exploração racional e controlada da flora (GREULACH & ADAMS, 1970; DEY, 1978).

Assim por exemplo, as sementes acumulam compostos de reserva no seu endosperma que são utilizados pelas próprias plantas para o desenvolvimento do embrião durante a germinação ou das gemas durante a brotação e pelo homem como fonte de carbono, energia e

matéria prima (REID, 1985). Dentre as reservas nelas armazenadas destacam-se pela abundância e multiplicidade de usos, os carboidratos que constituem importante fonte energética renovável. Esses representam a maior parte da ingestão calórica do homem, da maioria dos animais e de muitos microorganismos; também tem grande importância no metabolismo de plantas verdes e de outros organismos fotossintetizantes, utilizando a energia solar para sintetizá-los a partir de CO₂ e água (YALPANI, 1988; MATHESON, 1990; LEHNINGER *et al.*, 1995). Na natureza esses compostos ocorrem como polímeros de alta massa molecular, diferindo entre si na identidade das unidades monossacarídicas, no tipos de ligação que as une, no comprimento de suas cadeias, no grau de ramificação e na natureza de seus substituintes (YALPANI, 1988).

As aplicações comerciais de polissacarídeos são tão diversas quanto os mesmos, e muitos deles são utilizados na indústria alimentícia como espessantes, estabilizantes e geleificantes. Entre tais aplicações destacam-se as galactomananas (KRUMEL & SARKAR, 1975; GLICKSMAN, 1982; GARCIA *et al.*, 1988; MITCHELL *et al.*, 1991).

2. GALACTOMANANAS: Estrutura e Principais fontes em sementes

Na natureza os dois principais grupos de galactomananas são os derivados do endosperma de sementes de plantas e de fontes microbianas, em particular leveduras e fungos (DEA & MORRISON, 1975; McCLEARY *et al.*, 1976; GORIN & SPENCER, 1968; MATHESON, 1990). A distribuição desses polímeros no reino vegetal é limitada, a principal fonte são os membros da família *Leguminosae* de acordo com a classificação de Engler (ENGLER, 1964) ou da ordem *Fabales* segundo a classificação sugerida por Cronquist (CRONQUIST, 1988). Na classificação de Engler, a família *Leguminosae* é subdividida em

três sub-famílias: *Mimosoidae*, *Caesalpinioideae* e *Faboideae* (ENGLER, 1964), enquanto que, na classificação de Cronquist, estas sub-famílias são chamadas de famílias e pertencem a ordem *Fabales*. As galactomananas estão localizadas na parede endospermica das sementes durante o desenvolvimento, e parecem ter dupla função fisiológica: retém água por solvatação prevenindo a desidratação a qual causaria desnaturação proteica e servem como reserva alimentar (DEA & MORRISON, 1975; GLICKSMAN, 1982; SINGH *et al.*, 1987; REID *et al.*, 1987; EDWARDS *et al.*, 1989; BULPIN *et al.*, 1990; EDWARDS *et al.*, 1992; REID *et al.*, 1992).

Estruturalmente a maioria dessas moléculas são constituídas de uma cadeia principal de unidades β -D-manopiranosil ligados (1 $\rightarrow$ 4) tendo como substituinte em O-6 unidades de α -D-galactopiranosil (DEA & MORRISON, 1975; DEY, 1978). A frequência de substituição por grupos α -D-galactopiranosil ao longo da cadeia principal de manana varia de acordo com a fonte do polissacarídeo, é biossinteticamente controlada, e um dos fatores que determinam a funcionalidade das galactomananas nas interações com outros polissacarídeos (DEY, 1978; BACIC *et al.*, 1988; BULPIN *et al.*, 1990; REID *et al.*, 1987; REID *et al.*, 1992; EDWARDS *et al.*, 1992).

Dentre as muitas galactomananas já estudadas três são utilizadas comercialmente, alfarrobo, guar e tara (NEUKON, 1989).

A galactomanana de alfarrobo, carob ou *locust bean*, conhecida botanicamente como *Ceratonia siliqua*, nativa do sul da Europa, é mais abundante na Espanha, mas é também cultivada em quantidades significantes na Itália, Grécia, Portugal e outros países mediterrâneos. A relação molar manose: galactose varia de 3-5:1, dependendo da fonte e método de extração, é utilizada na indústria papeleira, têxtil e em outras aplicações industriais,

onde seu uso mais comum nos Estados Unidos é em alimentos (FRANCO, 1973; ROL, 1973; DEA & MORRISON, 1975; MATHESON, 1990; MAIER *et al.*, 1993).

A goma guar é obtida de sementes dos legumes de *Cyamopsis tetragonobus*, é uma planta de cultivo anual e cresce principalmente em regiões áridas e semi-áridas do sub-continente Indiano, também é cultivada na Austrália, África do Sul e Estados Unidos (GOLDSTEIN *et al.*, 1973). A relação molar manose: galactose é de aproximadamente 2:1, e por causa da sua grande viabilidade comercial e fácil manufatura, o guar é o agente espessante de menor custo efetivo (GOLDSTEIN *et al.*, 1973; MAIER *et al.*, 1993; SUDHAKAR *et al.*, 1996).

A terceira espécie que fornece galactomanana de uso comercial é a goma tara, obtida das sementes de *Caesalpineia spinosa*, é nativa do norte da África e América do Sul, sendo o Peru a fonte comercial primária da goma. É uma galactomanana com relação molar manose: galactose entre a goma guar e alfarrobo. Assim como outras galactomananas, as soluções de goma tara exibem boa tolerância a sais monovalentes e são compatíveis com a maioria dos outros polímeros solúveis em água, podem ser geleificadas na presença de íons como o borax e cromo (III) e, também, geleificam com agarose, carragenana e xantana (NEUKON, 1989; MAIER *et al.*, 1993).

Segundo BULPIN *et al.* (1990) as propriedades da galactomanana utilizadas para fins comerciais provém de dois fatores relacionados a sua estrutura molecular:

- 1 - a cadeia principal de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-manana, de conformação rígida, conduz a viscosidade elevada em soluções diluídas;

- 2 - o conteúdo de galactose que determina a combinação com outros polissacarídeos e a estabilidade em sistemas de congelamento.

Esse critério pode ser considerado satisfatório, pois envolve os parâmetros que determinam a estrutura primária, que é determinado pela massa molecular, pela conformação adotada e pelos níveis estruturais terciários (interação polímero-polímero) e quaternário (interação entre polímeros diferentes).

Estudos realizados por Ganter em suas teses de mestrado (GANTER, 1988) e doutorado (GANTER, 1991), visaram a determinação de estrutura e propriedades da galactomanana e dos oligossacarídeos extraídos de semente de Bracatinga; na sequência outros trabalhos foram desenvolvidos visando a determinação da estrutura química, bem como estudos de atividade biológica e propriedades reológicas de galactomananas de diversas espécies nativas Brasileiras.

Os Laboratórios de Química de Carboidratos Vegetais do Departamento de Bioquímica e de Biopolímeros do Departamento de Química da **UFPR**, estuda galactomananas de espécies de *Minosa scabrella* (GANTER, 1988; GANTER, 1991; GANTER *et al.*, 1993), *Stryphnodendron barbatiman* (barbatimão) (LEITNER, 1991), *Senna multijuga* (Sena) (RECCHIA, 1992), *Schizolobium amazonicum* (pinho cuiabano) (PETKOWICZ, 1993), *Schizolobium parahybum* (guapuruvu) (ZAWADZKI-BAGGIO, 1992), *Cassia fastuosa* Willd (Cassia) (TAVARES, 1994; GERMANO, 1996) , *Senna macranthera* (PIRES, 1998), *Caesalpineia leyostachia* (LIMA *et al.*, 1996) e *Hymenaea courbaril* (jatobá) (LIMA, 1997).

Tanto as características das galactomananas em solução como em sistemas binários originam importantes propriedades que são estudadas na reologia.

3. REOLOGIA

Os estudos reológicos com polissacarídeos na **UFPR**, começaram com os trabalhos de SIERAKOWSKI em suas teses de Mestrado (SIERAKOWSKI, 1982) e Doutorado

(SIERAKOWSKI, 1988), sendo seguidos com trabalhos de GANTER (GANTER, 1988; GANTER, 1991), GANTER *et al* (1992), TAVARES (1994), BRESOLIN *et al* (1997), LIMA (1997), BRESOLIN (1998), , até originar o presente trabalho.

Reologia é o ramo da física que estuda a deformação e o fluxo da matéria (LAPASIN & PRICL, 1995a), o termo é derivado do grego e significa “ciência do fluxo”, cuja definição originalmente dada por Bingham em 1929, é aceita universalmente (WILLIAMS, 1971; NAÉ, 1993).

As características de deformação e escoamento de um dado material, isto é, suas propriedades reológicas, são determinadas por fatores de ordem intrínseca e circunstancial. No caso de compostos de natureza polimérica, por exemplo, as propriedades reológicas vão depender da massa molecular, da possibilidade de formação de ligações intermoleculares, da forma que a molécula adota em solução, de sua concentração, da temperatura em que são efetuadas as medidas e da intensidade da força aplicada sobre o material (WILLIAMS, 1971; NAÉ, 1993; LAPASIN & PRICL, 1995a).

Para caracterizar um material reologicamente precisamos definir alguns termos:

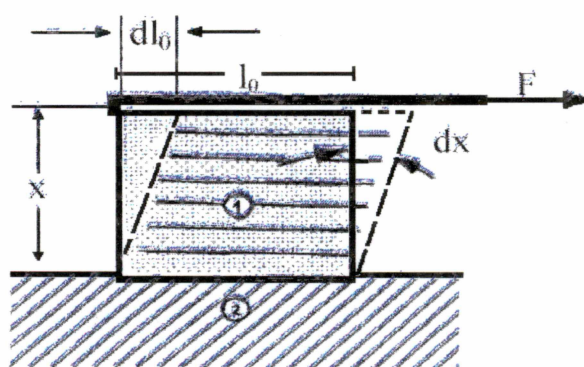


FIGURA 1: DEFORMAÇÃO DE UM CORPO SÓLIDO (SCHRAMM).

Considere um material que está sujeito a uma força F , o material tem altura x e comprimento l_0 , assuma que a caixa é estacionária e o topo é móvel (figura 1). Devido a uma tensão sobre a superfície essa é deslocada por dl_0 e dx . A ação de impulso é o *shear stress* ou tensão de cisalhamento (τ), a qual é definida por força sobre unidade de área, sua unidade é o $N/m^2 = Pa$ (pascal) (NAÉ, 1993).

$$\tau = F/A = N/m^2 = Pa \text{ (equação 1)}$$

Shear strain (γ) é definido como uma mudança relativa no comprimento do material devido a força externa representado por $\gamma = l/l_0$ (equação 2), sendo, portanto, adimensional. A resistência do material a esta deformação é a razão entre a tensão e *shear strain*, definido como módulo de *Young*, representado por $G = \tau / \gamma$ (equação 3) (WILLIAMS, 1971; NAÉ, 1993).

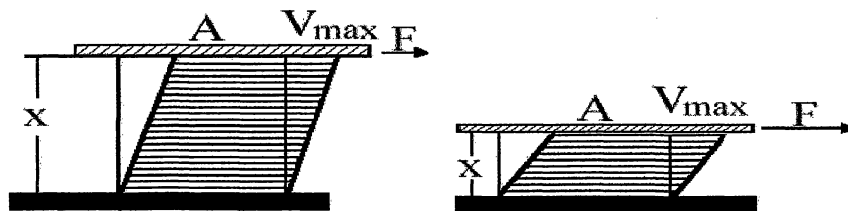


FIGURA 2 : ESCOAMENTO DE UM FLUÍDO EM REGIME LAMINAR (SCHRAMM).

Considere um segundo modelo (figura 2) com dois planos paralelos, com área A , separados por um líquido sob cisalhamento, no plano superior é aplicada uma força tangencial F . A força F , aplicada sobre a área A , leva ao escoamento nas camadas de líquidos, a velocidade de escoamento pode ser mantida por uma dada força e controlada pela resistência interna do líquido, isto é, sua viscosidade (WILLIAMS, 1971; TAGER, 1978b).

A tensão de cisalhamento causa o escoamento do líquido, se o fluxo é laminar, a velocidade máxima será no topo da caixa, enquanto a velocidade mínima será no fundo da mesma. Uma camada laminar é deslocada em relação as adjacentes por uma fração do deslocamento total encontrada no líquido entre as placas, o gradiente de velocidade através da caixa é chamada de *shear rate* ou velocidade de cisalhamento, e é matematicamente definida por uma diferencial (NAÉ, 1993).

$$\gamma = dv/dy \text{ (equação 4)}$$

O valor da viscosidade absoluta é obtida dividindo a tensão de cisalhamento pela velocidade de cisalhamento:

$$\eta = \tau/\gamma = (\text{N/m}^2) \cdot \text{s} = \text{Pa.s} \text{ (equação 5)}$$

A tensão de cisalhamento causa deformação em sólidos, mas em um líquido ela causa velocidade de deformação. Isto significa que os sólidos são deformados enquanto os líquidos escoam. Os parâmetros G e η têm o mesmo propósito, introduzindo um fator de resistência ligado, principalmente, a natureza do corpo cisalhado (NAÉ, 1993; LAPASIN & PRICL, 1995a).

A correlação entre a tensão de cisalhamento e velocidade de cisalhamento definem o comportamento de fluxo de um líquido. É graficamente representada no gráfico de tensão de cisalhamento na ordenada e velocidade de cisalhamento na abscissa, este diagrama é chamado de “Curva de Fluxo”. Outra representação muito comum é o da viscosidade plotada versus velocidade de cisalhamento, que é chamada de “Curva de Viscosidade”.

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica de viscosimetria descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal, ou seja, a tensão de cisalhamento é igual a viscosidade multiplicada pela velocidade de cisalhamento.

Assim se chegou a definição de fluídos Newtonianos, cuja viscosidade respectiva é constante em função da velocidade de cisalhamento e não Newtonianos, cuja viscosidade varia em função da velocidade de cisalhamento (NAÉ, 1993; LAPASIN & PRICL, 1995a).

Os fluídos não Newtonianos, em geral, encontram-se subdivididos em duas classes, que dependem do histórico e das condições a que a amostra é submetida. Na primeira estão os fluídos cuja viscosidade depende somente do valor instantâneo da tensão de cisalhamento (τ), esses fluídos são comumente chamados de “independentes do tempo”. É o caso de materiais denominados de pseudoplásticos, plásticos ou de Bingham, e dilatantes. A segunda classe é constituída pelos fluídos chamados de “dependentes do tempo”, que são denominados reopéticos e tixotrópicos (MILAS, 1991; TAGER, 1978b).

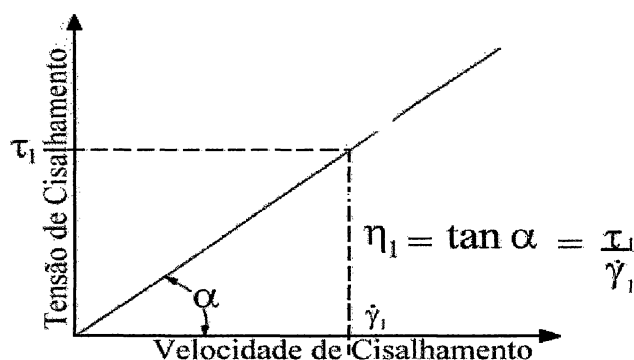


FIGURA 3: CURVA DE FLUXO DE UM LÍQUIDO NEWTONIANO (NAÉ, 1993).

Newton assumiu que o equivalente gráfico da equação $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, para um líquido ideal, seria uma linha reta passando pela origem da curva de fluxo e com inclinação de ângulo α (Figura 3). Algum ponto desta linha define pares de valores para tensão e velocidade de cisalhamento, dividindo-se um pelo outro obtém-se o valor de viscosidade, este valor também pode ser definido como a tangente do ângulo α (NAÉ, 1993).

Alguns sistemas são compostos de vários ingredientes: partículas de forma irregular ou gotas de um líquido que são dispersos em outro líquido, soluções poliméricas com longas cadeias enoveladas e emaranhadas; em repouso, todos estes materiais manterão uma ordem interna irregular e, correspondentemente, eles são caracterizados por uma resistência interna contra o fluxo, isto é, alta viscosidade. Com o aumento da tensão de cisalhamento, partículas suspensas no líquido serão voltadas a se moverem na direção do fluxo, moléculas tipo cadeia em um polímero fundido ou em uma solução podem se organizar, esticar-se e orientar-se paralela à direção da força. Assim, partículas ou moléculas alinhadas permitem o deslizamento de umas sobre as outras mais facilmente. Para a maioria dos materiais este efeito de diminuição da viscosidade é reversível, isto é, os líquidos recuperam sua viscosidade original quando o cisalhamento é desacelerado ou terminado, as moléculas do tipo cadeia voltam ao seu estado natural de desorientação, gotas deformadas voltam a sua forma e agregados voltam ao movimento browniano (LAPASIN & PRICL, 1995b).

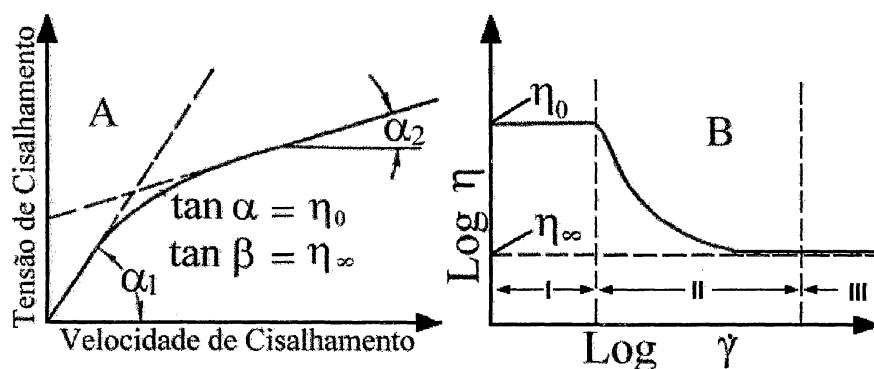


FIGURA 4: CURVA DE FLUXO (A) E VISCOSIDADE (B) CARACTERÍSTICA DE FLUÍDOS PSEUDOPLÁSTICOS (MITCHELL, 1979).

Muitos materiais mostram um decréscimo de viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento, estes materiais são chamados pseudoplásticos (MITCHELL, 1979). Tecnicamente isto pode significar que para uma dada força ou pressão mais massa pode ser

capaz de escoar ou a energia pode ser reduzida para manter uma certa velocidade de fluxo. Muitas substâncias tais como emulsões, suspensões ou dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a este grupo. Em baixas velocidades de cisalhamento o movimento browniano de todas as moléculas ou partículas é aleatório com respeito aos efeitos de orientação de cisalhamento, líquidos pseudoplásticos mostram comportamento similar aos Newtonianos, tendo uma viscosidade definida η_0 , independente da velocidade cisalhamento (I, na figura 4B). Um novo fenômeno dá lugar quando a velocidade de cisalhamento aumenta em tal extensão que o cisalhamento induz orientação molecular, e por exceder o efeito de randomização do movimento browniano, a viscosidade diminui drasticamente (II, na figura 4B). Em velocidades de cisalhamento extremamente altas se aproximam assintoticamente a um nível constante de viscosidade η_1 , onde o máximo da perfeita orientação é encontrada (III, na figura 4B). Em baixas e altas velocidades de cisalhamento, respectivamente – chamados de primeiro (I) e segundo patamar Newtoniano (III) – a viscosidade dos líquidos pseudoplásticos é independente da velocidade de cisalhamento (figura 4) (NAÉ, 1993).

Fluídos plásticos ou de Bingham, descrevem líquidos pseudoplásticos com característica adicional de ponto de ruptura. São, na sua grande maioria, dispersões as quais em repouso podem manter as forças de ligação das redes intermoleculares (forças polares, forças de Van der Waals, etc). Estas forças restringem a mudança posicional de elementos de volume e dão a substância um caráter sólido com uma viscosidade infinitamente alta. As forças externas, se menores que as formadoras de rede, irão deformar a substância sólida elasticamente, somente quando as forças externas excedem as forças da rede, chamado de ponto de ruptura (τ_0), a rede irá colapsar, os elementos de volume podem então mudar de posição irreversivelmente e o sólido se transforma em um líquido escoante. Substâncias típicas

mostrando ponto de ruptura incluem óleos, graxas, pastas de dentes e polímeros de borracha natural (NAÉ, 1993).

Em alguns casos a viscosidade aumenta com o aumento da velocidade de cisalhamento, como é típico de pastas e estes produtos são chamados de fluídos dilatantes (NAÉ, 1993). O termo dilatância é empregado, normalmente, para descrever tanto uma expansão de volume, sob cisalhamento, como para caracterizar o aumento da viscosidade de certos fluídos com o aumento da velocidade de cisalhamento. Neste último aspecto, a dilatância é observada como o inverso da pseudoplasticidade (BAUER & COLLINS, 1967). O comportamento de fluxo dilatante pode ser evidenciado em suspensões altamente concentradas, cujas partículas constituintes são irregulares e não se orientam facilmente, ou em polímeros fundidos onde há formação de cristais durante o processo de escoamento. A dilatância em líquidos é rara (SEVERS, 1962).

A figura 5, apresenta as curvas de fluxo dos fluídos de comportamento Newtoniano (N), pseudoplástico (PP), dilatante (D) e de Bingham (B).

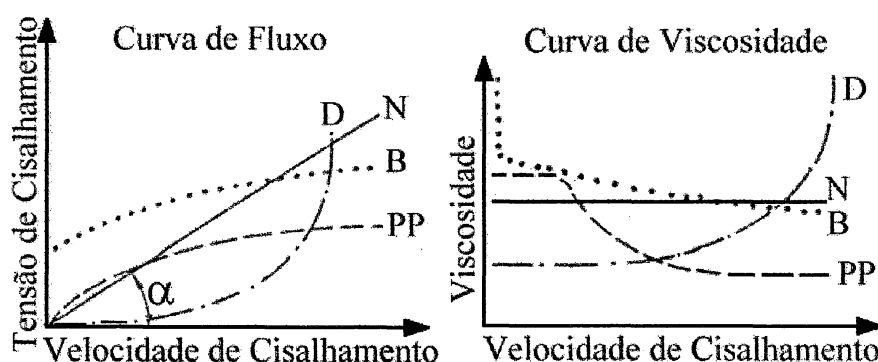


FIGURA 5: CURVA DE FLUXO E DE VISCOSIDADE CARACTERÍSTICAS DE FLUÍDOS DE COMPORTAMENTO NEWTONIANO E NÃO NEWTONIANO (NAÉ, 1993).

É típico para muitas dispersões a interação partícula/molécula dependente do tempo, as forças atuantes dentro das partículas ou moléculas – pontes de hidrogênio, forças de Van der

Walls ou ligações iônicas – são relativamente fracas: elas rompem facilmente, quando a dispersão é sujeita a um cisalhamento sobre um extenso período de tempo; quando a rede é rompida a viscosidade diminui com o tempo de cisalhamento, esse comportamento é definido como tixotrópico (BAUER & COLLINS, 1967).

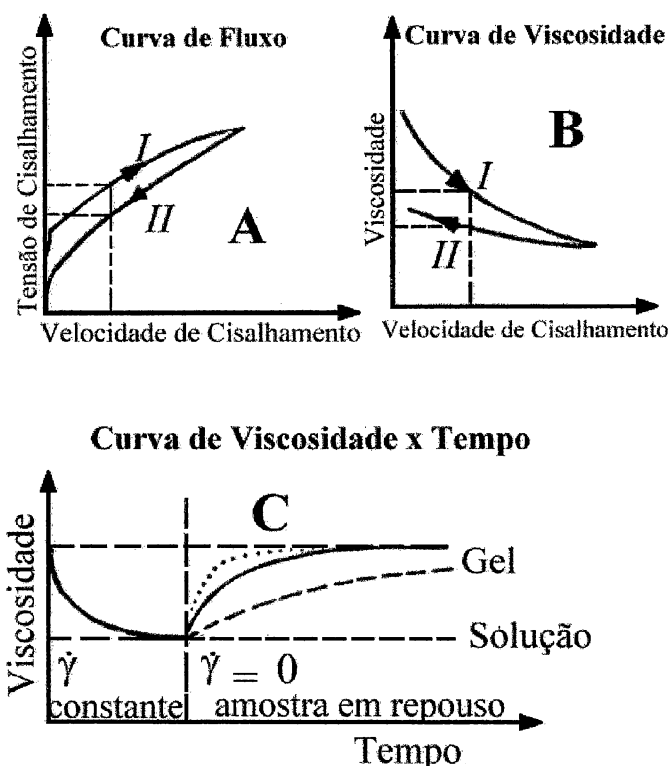


FIGURA 6: REOGRAMAS CARACTERÍSTICOS DE UM FLÚIDO TIXOTRÓPICO, 6 A, CURVA DE FLUXO; 6B, CURVA DE VISCOSIDADE E 6C, CURVA DE VISCOSIDADE X TEMPO (SCHRAMM).

A figura 6 descreve a tixotropia de forma gráfica, a histerese é encontrada entre estas duas curvas, (figura 6A e 6B) cuja área entre as mesmas define a magnitude desta propriedade chamada tixotropia. A viscosidade diminui com o aumento da velocidade de cisalhamento como resultado combinado da quebra da estrutura tixotrópica e orientação molecular. Quando, na segunda parte do experimento, a velocidade de cisalhamento é sequencialmente diminuída, a viscosidade aumenta muito menos do que diminui inicialmente. Para a mesma velocidade de

cisalhamento há dois valores de viscosidade, pontos I e II (figura 6B). Tixotropia é uma propriedade muito importante em produtos como tintas, cosméticos, farmacêuticos e outros produtos de importância industrial.

Já os fluídos reopéticos são caracterizados pelo aumento da viscosidade relacionado a duração do cisalhamento. Quando estes líquidos permanecem em repouso eles irão recuperar a baixa viscosidade original. Reopetia e tixotropia são propriedades de fluido opostas. Tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos enquanto a verdadeira reopetia é muito rara.

A viscosidade das soluções diluídas é usada para determinar a natureza do arranjo entre as moléculas, especialmente polímeros, em diferentes solventes. Em baixas concentrações as interações moleculares são reduzidas e a medida envolve somente a interação solvente-soluto. Os viscosímetros capilares medem a viscosidade relativa ($\eta_{rel.}$), expressa como razão do tempo de fluxo por um dado volume de solução (t) e o tempo de fluxo de um igual volume de solvente (t_0), geralmente utilizados para determinações de soluções poliméricas de baixa massa molecular. Assim, $\eta_{rel.} = t / t_0$ (equação 6) (NAÉ, 1993).

O reômetro é um equipamento utilizado para determinação da viscosidade aparente, absoluta ou relativa entre outros parâmetros, utilizando para tanto soluções em regime diluído, semi-diluído e concentrado, contendo polímeros com diferentes massas moleculares.

É importante assinalar que, no caso de fluídos não newtonianos, onde a relação entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de cisalhamento não é linear, existem dois valores de viscosidade para cada estado do fluído, correspondente a dois conceitos distintos: viscosidade instantânea ($\eta_{inst.}$) e viscosidade aparente (η_{ap}). Na figura 7, a viscosidade instantânea é aquela dada pela inclinação da tangente à curva que descreve a variação da tensão com a velocidade de cisalhamento, no ponto considerado ($tg \beta$). A viscosidade aparente, por outro lado, é aquela

que corresponde a inclinação da reta que une o ponto considerado à origem, na mesma curva ($\tan \alpha$) (NIELSEN, 1977; TAGER, 1978b).

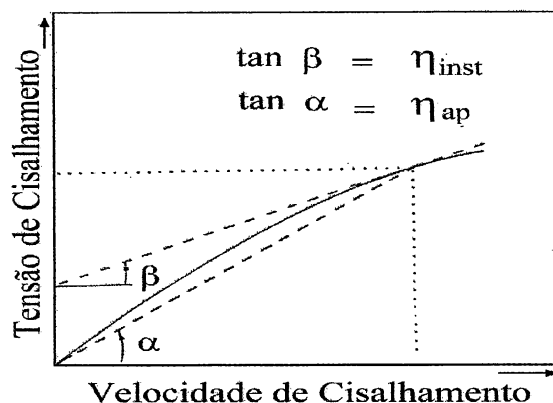


FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE VISCOSIDADE INSTANTÂNEA E VISCOSIDADE APARENTE (NIELSEN, 1977).

A viscosidade relativa pode ser dada pela razão das viscosidades da solução e do solvente: $\eta_{rel.} = \eta_{sol} / \eta_{solv}$ (equação 7)

A viscosidade específica, por sua vez, é dada pela razão entre a diferença da viscosidade da solução e do solvente, e a viscosidade do solvente:

$$\eta_{esp.} = \eta - \eta_0 / \eta_0 = \eta_{rel.} - 1 \quad (\text{equação 8})$$

E, finalmente, a viscosidade reduzida é dada pela razão entre a viscosidade específica e a concentração da solução: $\eta_{red.} = \eta_{esp.} / C$ (equação 9)

A viscosidade intrínseca ou limitante é determinada pela extrapolação da viscosidade reduzida quando a concentração tende a zero:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{esp.} / C \quad (\text{equação 10})$$

A viscosidade intrínseca descreve a interação do soluto com o solvente, permitindo a análise do polímero isolado, visto que este parâmetro está extrapolado a concentração nula (NAÉ, 1993; TAGER, 1978b).

Sem dúvida, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é a expressão mais significativa das descritas anteriormente, ela está relacionada às dimensões moleculares (volume hidrodinâmico) de cadeias poliméricas isoladas, cuja obtenção está na representação gráfica da figura 8.

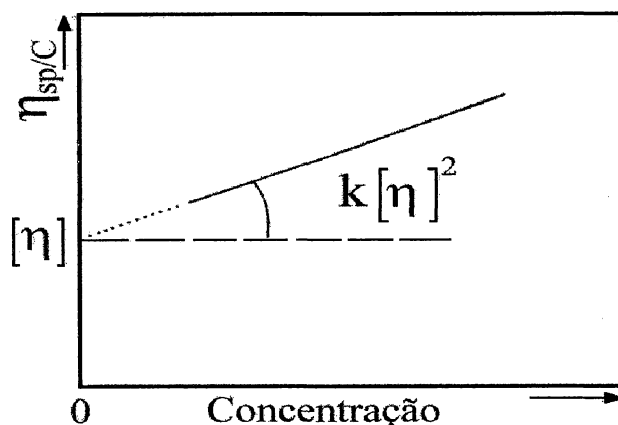


FIGURA 8: DETERMINAÇÃO GRÁFICA DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA (TAGER, 1978c)

A viscosidade intrínseca de um polímero depende de sua massa molecular. É comprovado experimentalmente que a viscosidade intrínseca de compostos macromoleculares, em um dado solvente, aumenta com a massa molecular. Essa relação constitui a base do método viscosimétrico para avaliação da massa molecular de um polímero, a partir da equação de MARK-HOUWINK (MANARESI *et al*, 1988; TAGER, 1978a; NAÉ, 1993):

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (\text{equação 11})$$

onde: $[\eta]$ – viscosidade intrínseca;

K e a – constantes viscosimétricas que variam em função da natureza do solvente e da estrutura química do polímero.

A relação empírica de MARK-HOUWINK é válida somente para polímeros monodispersos (MANARESI *et al*, 1988). Para maioria dos polímeros lineares flexíveis, o valor de a pode variar de 0,5 a 0,8. A rigidez da molécula contribui para valores de a

superiores a 0,8. Em soluções de polieletrólitos, não só a viscosidade intrínseca como também os valores de K e de a dependem da concentração e natureza do eletrólito presente na solução (MAGHAMI & ROBERTS, 1988; RABIN, 1988; COHEN *et al.*, 1988).

3.1. Fatores que afetam a viscosidade:

De modo geral, os valores de viscosidade intrínseca para polissacarídeos são bastante elevados, quando comparados a maioria dos polímeros sintéticos de mesma massa molecular, devido a baixa flexibilidade das cadeias de natureza glicídica. Fatores que aumentam o volume hidrodinâmico das moléculas, tais como a restrição da rotação em torno de ligações covalentes e a presença de cargas iônicas não neutralizadas na cadeia polimérica, tendem a aumentar a viscosidade de polímeros em solução (REES, 1972; KOWBLANSKY & ZEMA, 1981; WALKER, 1984).

Medidas de viscosidade de soluções poliméricas, além do interesse prático, fornecem informações valiosas para caracterização molecular de polímeros. Elas podem ser influenciadas por uma série de fatores tais como: tamanho e conformação da molécula, volume ocupado em solução, massa molecular, concentração em polímero, flexibilidade da cadeia, temperatura e velocidade de cisalhamento empregadas (FRISH & SIMBA, 1956; MANO, 1985; NAÉ, 1993).

O efeito da temperatura sobre a viscosidade relativa das soluções poliméricas pode ser atribuído a dois aspectos principais: influência da temperatura no movimento browniano das partículas do sistema e na capacidade de agregação molecular (FRISH & SIMBA, 1956).

Quanto ao efeito da concentração, a viscosidade em sistemas polímero-solvente, aumenta rapidamente com a composição em polímero, em virtude das interações moleculares e da formação de entrelaçamentos (KOWBLANSKY & ZEMA, 1981; GRAESSLEY, 1984).

Estudos viscosimétricos realizados com gomas hidrossolúveis (BAUER & COLLINS, 1967; BAINES & MORRIS, 1987), demonstram que a variação da viscosidade específica, a baixas velocidades de cisalhamento, com a concentração apresenta uma quebra nítida de sua linearidade. A concentração na qual isso é observado é denominada de concentração crítica (c^*). Acima desse valor crítico, os entrelaçamentos intermoleculares são significativos. O comportamento da solução polimérica (forma e dimensão) depende da concentração, podendo-se definir três regimes: diluído, semi-diluído e concentrado (MORRIS, 1991; WALKER, 1984; MILAS, 1991; MENJIVAR, 1986; BAINES & MORRIS, 1987; LAPASIN & PRICL, 1995b).

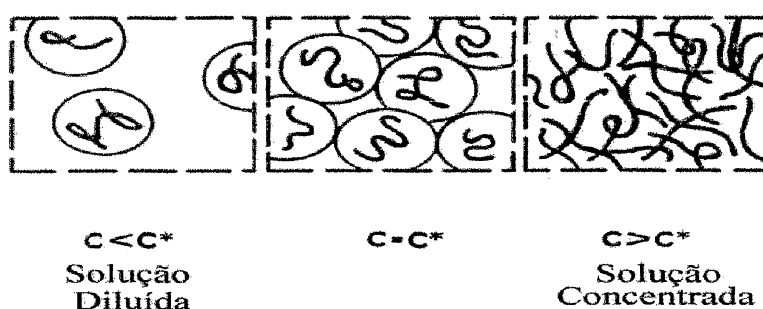


FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DOS REGIMES DE CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS (MENJIVAR, 1986).

A figura 9 esquematiza os chamados regimes de concentração das soluções poliméricas: diluído, semi-diluído e concentrado (MENJIVAR, 1986; MILAS, 1991; LAPASIN & PRICL, 1995b). O valor de concentração crítica reflete o volume ocupado pelo novolo polimérico isolado (ROBINSON *et al*, 1982; GRAESSLEY, 1984).

O regime diluído caracteriza-se por apresentar cadeias isoladas uma das outras, tendo suas dimensões aumentadas na presença de um bom solvente pelo efeito de volume de exclusão. Nessa região a dimensão das cadeias permanece aproximadamente constante, com ausência de interação intercadeia, podendo ser caracterizadas pela viscosidade intrínseca.

A partir da concentração crítica (c^*), as cadeias começam a interagir umas com as outras. Nesse caso ocorre uma alteração dos efeitos de volume excluído devido aos segmentos de diferentes cadeias. As dimensões das cadeias diminuem até atingirem uma concentração c^{**} , onde as cadeias não são perturbadas pelo efeito do volume excluído. Esse domínio caracteriza o regime concentrado, nessas condições as dimensões das cadeias são independentes da concentração (LAPASIN & PRICL, 1995b).

A viscosidade de um sistema polímero-solvente aumenta rapidamente com a concentração do soluto, em virtude das interações intermoleculares e da forma de entrelaçamento. É possível estimar-se a concentração na qual o volume hidrodinâmico das moléculas em solução começam a sobrepor-se. Essa estimativa é obtida através da relação entre a viscosidade específica contra a concentração do polímero em solução (GRAESSLEY, 1984).

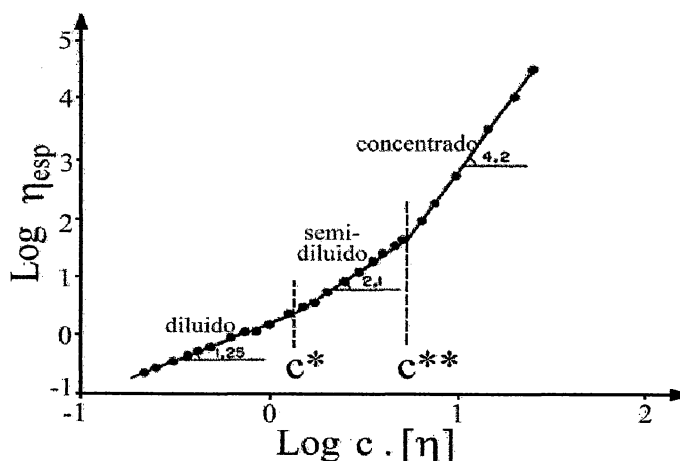


FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS DETERMINAÇÕES DE c^* E c^{**} (CUVELIER & LAUNAY, 1986).

A figura 10 apresenta a relação $\log \eta_{\text{esp}}$ contra $\log (C \cdot [\eta])$, os pontos onde ocorrem a descontinuidade da reta podem ser caracterizados por $c^* \cdot [\eta]$ e $c^{**} \cdot [\eta]$ (MENJIVAR, 1986; LAPASIN & PRICL, 1995b).

O afastamento da primeira reta, define o fim do regime diluído. A segunda parte linear após a c^* é explicada pela obtenção da separação dos segmentos homogêneos da solução, correspondendo ao regime concentrado, onde as dimensões das cadeias tornam-se independentes da concentração. A região intermediária, acima de c^* e abaixo de c^{**} , caracteriza a região semi-diluída (GRAESSLEY, 1984).

3.2. Viscoelasticidade:

Sólidos ideais deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é recuperada quando a força aplicada é removida. Flúidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam irreversivelmente – eles escoam. A energia requerida para a deformação é dissipada dentro do fluido na forma de calor e não pode ser recuperada por simples remoção da força aplicada. No entanto, a grande maioria dos materiais mostra comportamento reológico que os classificam em uma região entre os líquidos e sólidos ideais: estas substâncias que se comportam como elásticos, tanto quanto viscosos, são nomeados viscoelásticos. O material é descrito como viscoelástico quando parte da energia é armazenada e outra parte é dissipada como calor, ou seja, apresenta ambas as características sólido e líquido-assemelhadas (WILLIAMS, 1971; NAE, 1993).

Os materiais podem mostrar um comportamento viscoelástico dependendo do seu fator de tempo característico λ , o qual é infinitamente grande para sólidos elásticos e tende a zero para líquidos tais como a água. Um alto ou baixo número de Deborah (λ/t) define um comportamento predominantemente líquido ou sólido, respectivamente (WILLIAMS, 1971).

Dois exemplos podem ajudar a melhorar a compreensão deste conceito:

Se a água é ejetada de uma mangueira em uma alta velocidade, quando suas gotas golpeiam em uma parede, elas arrebaterão, retrocedem e recuperam a sua forma esférica. Neste

processo de deformação extremamente rápido, onde t é muito pequeno, o número de Deborah é alto, portanto, a água tem um comportamento predominantemente líquido.

As famosas janelas de vidro da catedral de Chartres na França tem escoado, uma vez que foram produzidas há 600 anos. Os vidros possuíam um espessamento uniforme do topo ao fundo nos tempos medievais, mas hoje as moléculas de vidro têm escoado sobre a influência da força gravitacional, o topo agora é mais fino enquanto o fundo tem o dobro da espessura do topo. O longo tempo deste processo resulta em um pequeno número de Deborah, o que caracteriza o material como predominantemente sólido.

Uma importante conclusão do conceito do número de Deborah é que substâncias tais como a água ou vidro não podem ser classificadas como líquidos e sólidos como tais, mas elas exibem uma maior tendência a comportamento líquido ou sólido sobre certas condições de tensão e velocidade de cisalhamento ou tempo (WILLIAMS, 1971; LAPASIN & PRICL, 1995a).

Muitos fluídos são viscoelásticos, para alguns processos o comportamento elástico é fator dominante impedindo a produção de altas velocidades enquanto para outros processos a viscosidade no cisalhamento zero é o fator dominante. O comportamento viscoelástico de uma dispersão ou mistura influencia a sua processabilidade e sua qualidade como produto final. Somente medindo ambas viscosidade e elasticidade sobre condições de intensidade de cisalhamento e tempo de cisalhamento próximas as de produção, se torna possível uma caracterização destas massas altamente elásticas, e determinar reologicamente sua homogeneidade, bem como encontrar condições de processamento otimizadas (WILLIAMS, 1971).

A determinação real da percentagem viscosa e elástica, requer o tempo de relaxação de comprimento infinito. Para um sólido ideal a aplicação de uma força é instantaneamente

seguida por uma deformação, a qual é linearmente proporcional à força aplicada e permanece constante enquanto a mesma é aplicada. A razão da deformação e a força aplicada é a medida da elasticidade do sólido, com a remoção da força aplicada o corpo deformado recupera instantaneamente a forma original. A interação de forças e deformação é totalmente reversível. (WILLIAMS, 1971)

Viscosidade e elasticidade podem ser claramente distinguida uma da outra por uma dada série de condições de teste, que caracterizam o comportamento reológico de muitos fluídos de importância técnica e comercial. Este comportamento irá relatar a formulação dos componentes e misturas, e irá ser influenciado, pelos procedimentos de produção agindo no grau de dispersão, no grau de quebra de agregados, etc. Amostras testes durante diferentes fases de produção, ou tempo de estocagem, irão providenciar valiosas informações para formulação química e supervisão do controle de qualidade.

Uma resposta elástica é definida por $\tau = G \cdot \gamma$ (equação 3); enquanto a resposta de um líquido Newtoniano é definida por $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ (equação 5). Estes elementos reológicos básicos e suas diferentes combinações são discutidas com respeito ao teste dinâmico, uma técnica que preenche a lacuna entre reologia de soluções e de géis.

Para sistemas reais, cujo comportamento situa-se entre esses dois extremos, o grau de caráter sólido (elasticidade) e líquido (viscosidade) pode ser quantificado.

É comum introduzir o termo módulo complexo G^* o qual é definido como:

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \quad (\text{equação 12})$$

G^* representa a resistência total da substância contra a deformação aplicada.

O módulo complexo pode ser definido como:

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (\text{equação 13})$$

O termo módulo de estocagem ou elástico G' indica que a energia da força aplicada é temporariamente estocada durante o teste, mas que é recuperada depois, está relacionada com a medida de elasticidade ou a energia armazenada relativa ao caráter sólido do polímero em análise. O termo módulo de perda ou viscoso G'' implica no fato que a energia a qual tem sido usada para iniciar o fluxo é irreversivelmente perdida, tendo sido transformada na forma de calor e está relacionada ao caráter líquido do polímero (FERRY, 1980; NAÉ, 1993).

A velocidade angular (ω), expressa em rad/s, pode ser considerada como análogo da velocidade de cisalhamento (γ). Assim da mesma maneira que a η foi definida como a razão entre a tensão e velocidade de cisalhamento, a viscosidade dinâmica complexa (η^*) pode ser definida por analogia como a razão entre a resposta do material a deformação ou pressão imposta e a velocidade angular:

$$\eta^* = G^*/\omega \quad (\text{equação 14})$$

As medidas dinâmicas permitem estudar mais profundamente o domínio pseudoplástico ou viscoelástico, possibilitando a separação entre caráter elástico e viscoso, ocorrendo, geralmente, em soluções poliméricas concentradas (FERRY, 1980; NAÉ, 1993).

A variação de G' , G'' e η^* com a velocidade angular fornece importantes informações para caracterizar as interações moleculares em sistemas poliméricos.

Se uma substância é puramente viscosa: $G' = 0$ e $G'' = G^*$

Se a substância é puramente elástica : $G' = G^*$ e $G'' = 0$

Nesse contexto é importante a identificação da região de comportamento viscoelástico linear, isto é, as condições nas quais existe uma relação linear entre a deformação sofrida e a pressão imposta ao material. Todos os materiais apresentam uma faixa de comportamento linear em condições onde as deformações sofridas sejam relativamente baixas, sem que haja modificação da sua estrutura microscópica. A transição de um regime não-linear, a partir de

um determinado valor de deformação, é acompanhada por uma modificação estrutural. A faixa de viscoelasticidade linear é limitada para a faixa de amplitude para qual G^* é constante, a amostra é deformada para o ponto em que a ligação interna temporária da molécula ou agregados são destruídos, e a maior parte da energia introduzida é irreversivelmente perdida como calor. (FERRY, 1980).

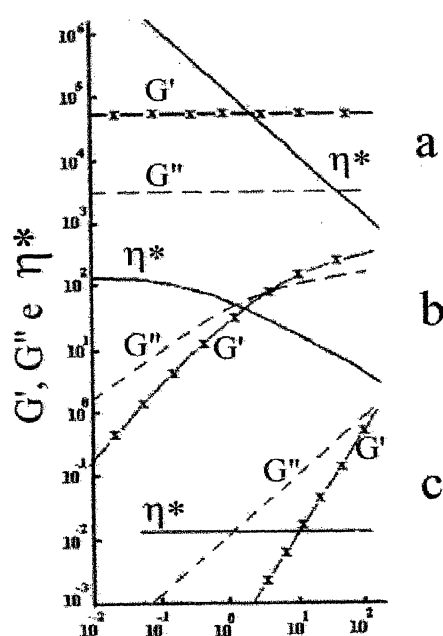


FIGURA 11: A VISCOSIDADE DINÂMICA, η^* ; MÓDULO DE PERDA, G'' E MÓDULO DE ESTOCAGEM, G' ; EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR (ω), E/OU DA VELOCIDADE DE CISALHAMENTO PARA: (A) GEL FORTE; (B) REDE EMARANHADA OU GEL FRACO; (C) SOLUÇÃO DILUÍDA (GIDLEY & ROBINSON, 1990).

A figura 11a mostra o perfil típico (G' , G'' e η^* em função da frequência) para um gel de polissacarídeo. O módulo elástico (G') é muito maior que o módulo viscoso (G'') durante a faixa de frequência analisada, onde ocorre uma resposta assemelhada predominantemente a sólido. Ambos os módulos são independentes da frequência de oscilação, como esperado para

uma rede elástica. A viscosidade dinâmica (η^*) diminui linearmente com o aumento da frequência.

Na figura 11b, no início do processo de geleificação, o comportamento de fluxo assemelha-se ao de um líquido. Assim que a frequência aumenta G' aumenta mais rapidamente que G'' . Em um certo ponto as curvas se cruzam. O ponto de geleificação situa-se aproximadamente nesse cruzamento.

A figura 11c mostra o perfil de comportamento típico de uma solução diluída de polissacarídeo. A viscosidade dinâmica (η^*) apresenta uma pequena variação com a frequência, num comportamento essencialmente Newtoniano na faixa de frequência utilizada, e módulo de perda (G'') significativamente mais alto do que o módulo elástico (G'), especialmente nos menores valores de frequência. Em altas frequências a movimentação interna dos segmentos da cadeia torna-se mais importante e G' aproxima-se de G'' (GIDLEY & ROBINSON, 1990; NAE, 1993).

Sabendo pois de todos os aspectos que são estudados dentro da reologia tanto para soluções viscosas como para géis, relatamos a seguir os parâmetros envolvidos na geleificação de polissacarídeos do sistema galactomanana:xantana.

4. GÉIS DE POLISSACARÍDEOS:

É conhecido que as propriedades de soluções de certas misturas de biopolímeros são diferentes do sistema puro (DEA & MORRISON, 1975). Um grande aumento na viscosidade ou formação de gel, em concentrações inferiores as quais se formariam em sistemas com um único polímero, pode ser encontrada (GIDLEY & ROBINSON, 1990). Tais resultados denominados de efeitos sinérgicos podem ser causados por atração efetiva ou repulsão entre os

dois sistemas, resultando na formação de um agregado misto ou separação de fases (DEA & MORRISON, 1975; MORRIS *et al.*, 1977; VIEBKE, 1995).

As interações sinérgicas entre polissacarídeos são de grande interesse comercial pois propiciam a formação de sistemas com diferentes funcionalidades, ou de produtos dando novas características reológicas ou de textura usando menores quantidades de polissacarídeos, que possibilitam a redução de custo (ZHAN *et al.*, 1993; CAIRNS *et al.*, 1987).

Misturas de polissacarídeos ocorrem naturalmente, e géis binários podem ser usados como modelos para estruturas celulares complexas (DEA *et al.*, 1972), que têm funções biológicas importantes na parede celular de plantas jovens, em fluídos animais, tecidos conectivos e em cápsulas bacterianas (REES, 1969; CAIRNS *et al.*, 1987)

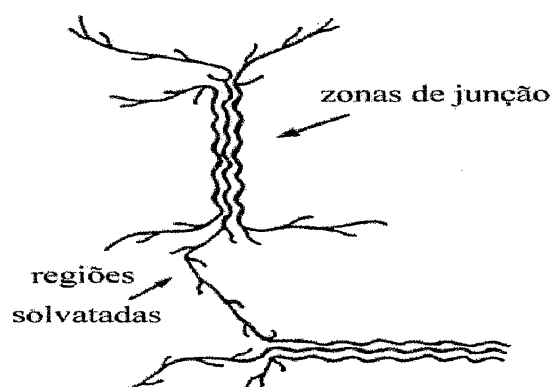


FIGURA 12: MODELO PROPOSTO PARA FORMAÇÃO DE GÉIS BINÁRIOS (DEA, 1993).

Estudos com polissacarídeos têm contribuído para motivar a química de polímeros naturais, mostrando, em termos de estrutura molecular, como as cadeias de moléculas podem interagir em três dimensões para dar as propriedades físicas e biológicas dos géis. A explanação geral é que antes da geleificação existe uma típica solução de moléculas poliméricas, mas que a formação de gel envolve a associação de segmentos de cadeia resultando em uma rede tridimensional que contém solvente nos seus interstícios. As regiões

associadas são conhecidas como zonas de junção (figura 12), e podem ser formadas de duas ou mais cadeias. A geleificação pode ocorrer por outros mecanismos, mas eles não são usuais para sistemas diluídos, há uma vasta teoria para a formação de redes tridimensionais de géis (REES, 1969).

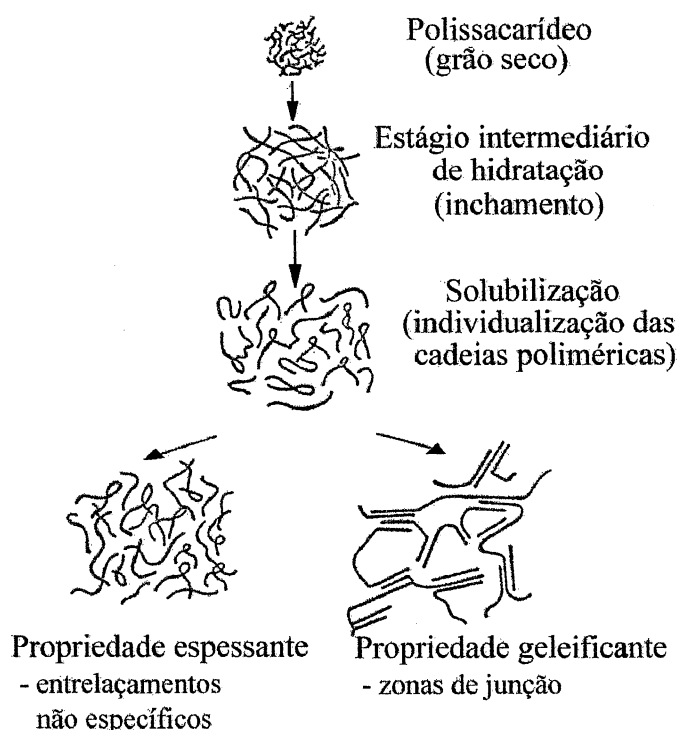


FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PROPRIEDADES ESPESSANTES E GELIFICANTES DE POLISSACARÍDEOS (RIZZOTI *et al.*, 1984).

Enquanto as soluções espessantes de polissacarídeos dependem das propriedades de desordem das cadeias poliméricas, a origem da estrutura rígida do gel é devido a interações permanentes cadeia-cadeia (Figura 13). As interações relevantes são pontes de hidrogênio, interações iônicas, de dipolo e interações com o solvente, individualmente essas interações são tão fracas que a estabilidade conformacional é encontrada somente quando um grande número

delas ocorre simultaneamente, isto é, quando eles agem cooperativamente para dar a conformação ordenada ao polímero (DEA, 1993).

Na literatura podem ser encontradas diversas definições para o gel de natureza macromolecular (WARD & SAUNDER, 1967; TAGER, 1978c; RICHARDS, 1980). Em geral, quando no sistema polímero-solvente, o soluto apresenta significativas interações intermoleculares estáveis, ou seja, interações que não se desfazem pelo movimento térmico ou se submetidas a baixas taxas de deformação, ele é definido como um gel. O conceito gel está também associado à criação de uma estrutura sólida contínua (rede macromolecular tridimensional) que, neste caso, se encontra preenchida pelo solvente. Outra definição, menos ortodoxa, é aquela que descreve o gel polimérico como uma solução concentrada de um líquido em um sólido (TAGER, 1978c; RICHARDS, 1980).

A natureza energética dos pontos de interação distingue os géis em dois tipos: géis físicos e químicos (GAUTHIER, 1984). Quando a associação das cadeias poliméricas ocorre através de ligações covalentes, o gel é dito químico. Os géis físicos são formados, normalmente, a partir de moléculas lineares, unidas por interações físicas do tipo ponte de hidrogênio ou ligações de Van der Waals (TAGER, 1978c; GAUTHIER, 1984). Os géis físicos são capazes de escoar, o escoamento, nesse caso, ocorre a um valor definido de tensão de cisalhamento (ponto de ruptura, τ_0) abaixo do qual o gel se comporta como um corpo sólido altamente elástico. O ponto de ruptura de um gel depende da energia de ligação intermolecular presente no material (TAGER, 1978c).

Alguns sistemas que se assemelham visualmente a uma solução verdadeira demonstram, contudo, propriedades reológicas similares a de um gel (gel fraco). No caso de polissacarídeos, os exemplos mais característicos desse comportamento são as gomas xantana e carboximetilcelulose, na forma de sais de sódio. Entretanto, outros polissacarídeos, em

condições próximas àquelas necessárias a geleificação, podem apresentar essa mesma propriedade. Associações intermoleculares não específicas, entre segmentos de cadeias de estrutura regular, possuem baixa energia de ligação e tempo de existencia comumente inferior a um segundo. Essas associações, são responsáveis pelas características elásticas de soluções polissacarídicas concentradas (MORRIS, 1991).

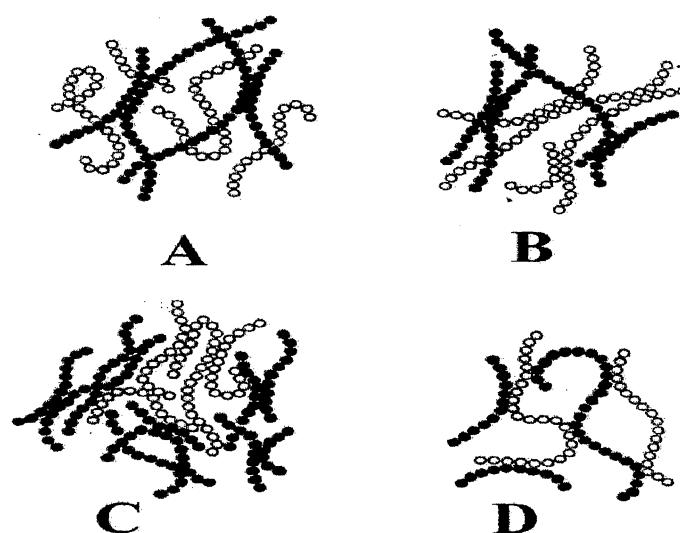


FIGURA 14: MODELOS ESTRUTURAIS PARA O SISTEMA DE GEL BIÁRIO (CAIRNS *et al.*, 1987).

Quando dois polissacarídeos são misturados e gelificam, vários tipos de estrutura de gel podem ser originados (Figura 14), dependendo da natureza dos componentes, da velocidade e extensão da mistura (MORRIS, 1991). Para dois polissacarídeos **A** e **B**, a estrutura simplificada envolve **A** formando uma rede a qual meramente contém **B** (figura 14A); se ambos polissacarídeos cada um se associa independentemente para formar redes separadas as quais se entrelaçam, o gel é uma rede interpenetrante (figura 14B); se algum grau de mistura ocorre antes da gelificação, as redes **A** e **B** serão separadas espacialmente, resultando na rede de fase separada (figura 14C); e, finalmente, se o polissacarídeo **A** se liga a **B**, o gel é uma rede acoplada (figura 14D) (CAIRNS *et al.*, 1987).

Tradicionalmente a maioria das interações sinérgicas entre polissacarídeos têm sido atribuída a ligações intermoleculares cooperativas para formar zonas de junção (DEA, 1993; GOYCOOLEA *et al.*, 1995). Em contraste com o mecanismo de interação cooperativa, um mecanismo de mútua exclusão tem sido recentemente proposto para alguns sistemas nos quais se forma sinergia (CUI *et al.*, 1995). Quando dois polímeros diferentes estão juntos em solução aquosa, a interação entálpica entre os segmentos da cadeia do mesmo tipo são normalmente mais favoráveis do que a interação de um polímero com outro, inibindo assim a mistura íntima e interpenetração das cadeias. Tais incompatibilidades e efeitos de exclusão podem causar mudanças nas propriedades dos polímeros individuais. Por exemplo, se um componente pode se tornar um gel termicamente reversível, a presença de um segundo polímero pode promover a adoção de uma forma compacta ordenada. Efeitos de exclusão são fortemente dependentes da concentração, sendo indetectáveis em soluções muito diluídas onde as cadeias individuais são bastante separadas (DEA *et al.*, 1972). A incompatibilidade termodinâmica dos dois componentes da mistura com exclusão um do outro domínio produziria fases de domínio ricas em cada componente, aumentando a concentração efetiva das espécies individuais (CUI *et al.*, 1996; SCHORSH *et al.*, 1996).

5. GÉIS BINÁRIOS DE GALACTOMANANA/XANTANA:

Para os sistemas polissacarídicos o maior interesse de pesquisa têm centrado na interação sinérgica entre galactomananas com xantana ou com polissacarídeos como agar e carragenana, resultando no aumento de viscosidade ou formação de gel (DEA *et al.*, 1972; REES, 1972; DEA & MORRISON, 1975; McCLEARY, 1981; DEA, 1987; MORRIS, 1991; GOYCOOLEA *et al.*, 1995; VIEBKE *et al.*, 1995). A importância industrial destas interações leva ao fato que galactomananas são muito menos dispendiosas que os outros polissacarídeos

tais como carragenana, agar, xantana, etc. Assim géis de uma força específica podem ser feitos com uma mistura de galactomanana e menos quantia de outros polissacarídeos seriam necessários, resultando em uma significativa redução de custo. Em adição, os géis resultantes têm propriedades de textura diferentes do sistema puro e podem ser vantajosos para algumas aplicações específicas (DEA & MORRISON, 1975).

Dentro da série de galactomananas, a extensão das interações sinérgicas aumenta com o decréscimo do conteúdo de galactose e o padrão de substituição de galactose na cadeia principal de manose (DEA *et al.*, 1986; CLARK *et al.*, 1986; CUI *et al.*, 1995; BRESOLIN *et al.*, 1997), promovendo a simples proposta que a interação ocorre por ataque de regiões não substituídas da cadeia principal de manana para estrutura ordenada do outro polissacarídeo, com regiões mais substituídas agindo como sequências interconectoras na rede hidratada (DEA *et al.*, 1972; GOYCOOLEA *et al.*, 1995).

A galactomanana de alfarrobo (manose:galactose - 4:1) dá um aumento substancial na firmeza de géis de agar e carragenana, e causa a formação de gel na presença de xantana, um polissacarídeo não geleificante. No entanto as galactomananas de guar (manose:galactose 2:1) interagem com cada um desses polissacarídeos em menor extensão na mistura de guar-xantana. A diferença na interação de galactomananas com a xantana deve ser relacionada ao seu conteúdo de galactose ou a distribuição dessa na cadeia principal de manana (McCLEARY *et al.*, 1981).

A xantana é um heteropolissacarídeo aniônico de alta massa molar produzido pela bactéria *Xanthomonas campestris*, o primeiro polissacarídeo bacteriano produzido em larga escala. (DINTZIS *et al.*, 1970; HOLZWARTH, 1978; PRUD'HOMME *et al.*, 1982; BEZEMER *et al.*, 1994). Esta goma forma soluções que são altamente viscosas e muito estáveis sobre condições de extrema temperatura e salinidade. Como consequência dessas

propriedades e sua habilidade para ser manufaturado em grandes quantidades, a xantana tem sido bastante investigada por causa das suas propriedades reológicas únicas e de importância comercial (DINTZIS *et al.*, 1970; HOLZWARTH, 1978; TAKO *et al.*, 1984), onde suas soluções exibem alta viscosidade com um caráter pseudoplástico. O principal uso industrial da xantana é o controle reológico, tais como a estabilização de emulsões em indústria de alimentos (PETTIT, 1979; MILAS & RINAUDO, 1983), como viscosante para o controle reológico de óleos (HOLZWARTH, 1978; DHAMI *et al.*, 1995) em fluidos de petróleo, em indústrias de tintas, farmacêuticas e cosméticas (TAKO *et al.*, 1993).

A estrutura primária da xantana consiste de uma cadeia principal celulósica onde unidades de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucose estão substituídas em O-3 por unidades de glucose alternadas com uma cadeia lateral trissacarídica. A cadeia lateral é constituída de β -D-manose-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-ácido glucurônico-(1 $\rightarrow$ 2)- α -D-manose, substituintes não carboidráticos incluem O-acetato, como exemplo, na posição O-6 na unidade interna da cadeia lateral de manose, e ácido pirúvico, como cetal açúcar, em 4,6 (1'-carboxietil)-D-manose, na unidade terminal de manose (JANSSON *et al.*, 1975; MELTON *et al.*, 1976).

A interação entre a xantana e a galactomanana de parede celular de plantas tem sido proposta como uma etapa de reconhecimento nas interações patógeno-hospedeiro (DEA *et al.*, 1977; MORRIS, 1983; CAIRNS *et al.*, 1987), uma vez que *Xanthomonas campestris* é uma bactéria patogena de plantas. Adicionalmente, esse modo de interação pode demonstrar a existência da ligação específica de sítios manose em vários processos de reconhecimento celular (TAKO *et al.*, 1993).

Embora a estrutura primária da goma xantana já tenha sido totalmente elucidada, a estrutura secundária é, até hoje, uma questão discutível. Devido a baixa cristalinidade do

polímero, as técnicas convencionais de difração de raio X não permitem concluir se a molécula no estado sólido se apresenta sob a forma de uma hélice simples ou dupla.

MOORHOUSE *et al.* (1977), utilizando a difração de raios X em fibras orientadas, sugeriram que a estrutura ordenada da goma seria formada por uma hélice simples. No modelo proposto, as ramificações se encontram envolvendo a cadeia principal, através de pontes de hidrogênio intramoleculares, o que confere rigidez a molécula e auxilia na manutenção da forma helicoidal em solução (SOUTHWICK *et al.*, 1981; JAMIESON *et al.*, 1982). Entretanto, resultados obtidos por OKUYAMA *et al.* (1980), usando a mesma técnica de difração de raios X, não descartaram a hipótese da dupla hélice para goma xantana. Resultados obtidos a partir de medidas viscosimétricas (MILAS & RINAUDO, 1983) e termodinâmicas (MILAS & RINAUDO, 1979; BEZEMER, 1994) confirmam a natureza unimolecular proposta para o polissacarídeo. Por outro lado, a formação de dupla hélice foi evidenciada através de microscopia eletrônica (HOWZWARTH & PRESTRIDGE, 1977), espalhamento de luz (SOUTHWICK *et al.*, 1981; PARADOSSI & BRANT, 1982; SATO *et al.*, 1984) e medidas hidrodinâmicas (HOLTZWARTH, 1978; SATO *et al.*, 1984).

Em solução, a xantana passa por uma transição ordem-desordem atribuída a transição hélice-emaranhada na qual a estrutura é estabilizada em baixa temperatura e/ou alta força iônica (MORRIS *et al.*, 1977; ZHAN *et al.*, 1993). Sugere-se que a xantana existe em uma forma helicoidal em solução aquosa, e acredita-se que a hélice é estabilizada por ligação com as cadeias laterais (MORRIS *et al.*, 1977; MORRIS *et al.*, 1983).

A figura 15 mostra a transformação conformacional ordenada para desordenada da goma xantana (KENNEDY *et al.*, 1984; POWER, 1979). Na conformação ordenada, as ramificações envolvem e, conseqüentemente, protegem a cadeia principal. Esse arranjo estrutural é, portanto, responsável pela elevada estabilidade em solução e resistência a

degradação, característica desse polissacarídeo (MILAS & RINAUDO, 1979; PETTIT, 1979; KENNEDY *et al.*, 1984).

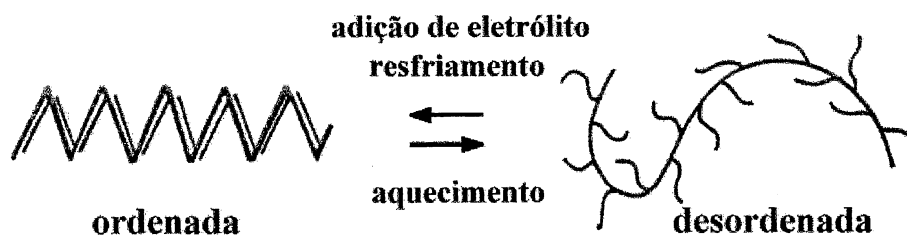


FIGURA 15: TRANSIÇÃO CONFORMACIONAL ORDENADA → DESORDENADA DA GOMA XANTANA (MORRIS *et al.*, 1977).

A transição conformacional do estado ordenado para o desordenado da goma xantana se realiza com mudança na força iônica, pH, temperatura (REES, 1972; HOLZWARTH, 1978; MORRIS *et al.*, 1977; LIU *et al.*, 1987), e depende, também, do grau de substituição por grupos acetil e piruvato (GAMINI *et al.*, 1991). A temperatura de transição (T_m) aumenta com o aumento da força iônica, um aumento na temperatura de transição acontece também com a adição de um segundo polímero, tais como a galactomanana, à solução de xantana (DEA *et al.*, 1977; LUNDIN & HERMANSSON, 1995).

A adição de sais causa a redução da repulsão intermolecular, induzindo a agregação de hélices de xantana (SMITH *et al.*, 1981; MORRIS, 1991; MORRIS & FOSTER, 1994; SCHORSCH *et al.*, 1996; LUNDIN & HERMANSSON, 1995; ABDULMOLA *et al.*, 1996). Como para um polieletrólito, a transição conformacional é progressivamente deslocada para temperaturas maiores com o aumento da força iônica (MORRIS *et al.*, 1977; ABDULMOLA *et al.*, 1996). A formação e fusão da estrutura ordenada da xantana ocorre como processos cooperativos, com histerese térmica não detectável (MORRIS *et al.*, 1977; MILLAS &

RINAUDO, 1979; NORTON *et al.*, 1984; LUNDIN & HERMANSSON, 1995; ABDULMOLA *et al.*, 1996).

Para o modelo de dupla hélice, a transição ocasionada induzida pela temperatura tem sido interpretada como uma mudança de dupla hélice para uma forma dimerizada expandida, que retém parcialmente fragmentos de dupla hélice (GAMINI *et al.*, 1991).

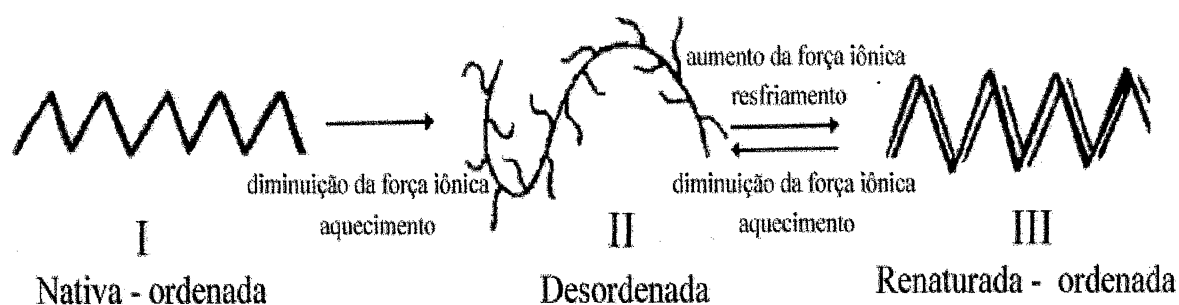


FIGURA 16: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS TRÊS ESTADOS CONFORMACIONAIS PROPOSTOS PARA XANTANA.

MILAS e RINAUDO (1986) sugerem a existência de três estados conformacionais para xantana (Figura 16): I, o da forma nativa ordenada; II, o da forma renaturada e ordenada (aquecida sobre a temperatura de transição) e III, o da forma desordenada (presente em altas temperaturas e/ou baixas concentrações de sais). Quando a transição ordem-desordem ocorre em temperaturas moderadamente altas, a forma I é parcialmente recuperada no resfriamento. Aquecendo a forma nativa (I) acima da temperatura de transição ocorre a forma desordenada (II), que sobre resfriamento leva à forma ordenada renaturada (III). A forma renaturada ordenada (III) é mais estendida que a forma nativa I: as diferenças na conformação envolvem o rearranjo do padrão das interações da cadeia lateral. A passagem da forma nativa I para forma desordenada II pode envolver a ruptura do padrão de interação cadeia principal-cadeia lateral. No resfriamento, este padrão não é re-estabelecido, e a forma desnaturada leva a um diferente

padrão de interação que estabiliza a conformação mais estendida da molécula. Há evidências que a forma I pode ser re-estabelecida no resfriamento da forma II, se a transição ordem-desordem ocorre em temperaturas moderadamente altas, e sugere que a forma III é mantida por fatores cinéticos em um estado termodinamicamente menos estável.

Foi sugerido que a desnaturação da estrutura helicoidal da xantana é um importante fator que promove a geleificação da mistura galactomanana-xantana (CAIRNS *et al.*, 1986, 1987; LUNDIN & HERMANSON, 1995). MANNION *et al.* (1992) postularam que a geleificação pode ocorrer por dois mecanismos: géis preparados por aquecimento acima da temperatura de fusão da xantana e resfriados a temperatura ambiente, envolvem a ligação intermolecular de segmentos desnaturados da cadeia de xantana, enquanto que géis preparados por aquecimento abaixo da temperatura de fusão da xantana e resfriados a temperatura ambiente, envolvem ligação com a estrutura parcial ordenada e desordenada da xantana.

A xantana forma géis elásticos termoreversíveis quando misturadas com certas galactomananas tais como alfarrobo e tara (DEA & MORRISON, 1975; DEA *et al.*, 1977; MORRIS *et al.*, 1977; TAKO & NAKAMURA, 1985). Todos os modelos correntes para geleificação são baseados na associação entre a xantana e a galactomanana, mas diferem na descrição da ligação intermolecular (DEA & MORRISON, 1975; MORRIS *et al.*, 1977; ZHAN *et al.*, 1993; TAKO & NAKAMURA, 1985).

Em uma outra investigação, ZHAN *et al.* (1993) usaram mudanças nas concentrações de sais para variar a temperatura de transição da xantana e estudaram os efeitos nas propriedades reológicas da mistura alfarrobo-xantana em um número de diferentes temperaturas, com a conclusão que a desordem da xantana é o fator dominante. A formação de géis mistos podem ocorrer sob condição onde as moléculas de xantana estão desordenadas, no

entanto, a presença de desordem nas sequências de xantana não é o único fator necessário para a interação ocorrer (MORRIS & FOSTER, 1994).

Misturando xantana-alfarrobo abaixo da temperatura de transição há formação de géis fracos. MANNION *et al.* (1992) reportaram que quando misturados frios, os géis foram somente dependentes do conteúdo de galactose da galactomanana. Aquecendo as misturas à 60°C há formação de géis fortes elásticos, cujas propriedades reológicas foram dependentes do grau de substituição de galactose. Nesse estudo é proposto que a geleificação pode ocorrer por dois diferentes mecanismos dependendo do método de preparação. Tem se discutido a possibilidade de alfarrobo interagir com a xantana na forma ordenada, se a mistura é preparada abaixo da temperatura de transição (CAIRNS *et al.*, 1986; CAIRNS *et al.*, 1987), enquanto misturas que têm sido aquecidas sobre a temperatura de transição formam redes consistindo de segmentos desnaturados da xantana ligados a galactomanana (MANNION *et al.*, 1992; LUNDIN & HERMANSSON, 1995).

Outro modo de interação tem sido proposto entre a xantana-alfarrobo envolvendo as cadeias laterais da xantana e a cadeia principal da galactomanana. Esse modelo providencia uma explicação não somente para as características reológicas da interação cooperativa xantana-alfarrobo, mas, também, da xantana sozinha em meio aquoso (TAKO & NAKAMURA, 1985).

Estudos prévios (CAIRNS *et al.*, 1986; CAIRNS *et al.*, 1987, MORRIS, 1991) mostraram que a natureza da mistura xantana-alfarrobo é determinada pelos valores relativos de temperatura de fusão da xantana. Experimentos foram realizados para testar se a formação da hélice da xantana é essencial para ligação xantana-galactomanana e conseqüente geleificação (CAIRNS *et al.*, 1987). Quando amostras de xantana e alfarrobo não geleificantes são aquecidas a 95°C e resfriadas a temperatura ambiente, elas geleificam, o aquecimento é

necessário para induzir a geleificação. Para determinar se o aquecimento meramente favorece a mistura ou se é necessário a desnaturação da hélice da xantana foi feito um outro experimento, mantendo a dupla hélice de xantana por meio de adição de CaCl_2 . Estes experimentos sugerem que a ligação intermolecular ocorre entre a cadeia celulósica da xantana desnaturada e segmentos da cadeia de galactomanana não substituída (BROWNSEY *et al.*, 1986; ZHAN *et al.*, 1993).

A proposição é consistente com a idéia que é necessário desnaturar a hélice xantana para ligação intermolecular xantana-alfarrobo ocorrer, se a ligação intermolecular envolve a xantana desnaturada, somente pequenos segmentos da molécula de xantana são envolvidos na ligação (CAIRNS *et al.*, 1987).

Géis mistos de xantana com galactomananas têm sido analisados por um grande número de pesquisadores (ZHAN *et al.*, 1993; LUNDIN & HERMANSON, 1995; BRESOLIN *et al.*, 1997), tendo a possibilidade de um novo modelo de galactomanana pouco substituída, que já foi estudada em relação a alguns aspectos químicos e físico-químicos (TAVARES, 1994; GERMANO, 1996), essa motivou o presente trabalho envolvendo suas propriedades reológicas .

I. OBJETIVOS

GERAIS

Tendo como modelo uma galactomanana com baixo grau de ramificação (M/G, aproximadamente 4,0) e que foi extraída de sementes de *Cassia fastuosa*, o presente trabalho tem por objetivo geral avaliar o comportamento viscosimétrico do sistema isolado e de misturas desta com xantana.

ESPECÍFICOS

Análise do comportamento reológico:

- do sistema puro (galactomanana e xantana);
- em sistema com adição de sais e variação da temperatura;
- da mistura de galactomanana com xantana.

III . METODOLOGIA

1. MATERIAIS

1.1. Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na parte experimental foram Merck ou Sigma e apresentavam grau de pureza P.A. O etanol empregado na precipitação dos polissacarídeos apresentava a especificação técnica, e acetona redestilada foi utilizada em sua secagem.

1.2. Sementes

As sementes de *Cassia fastuosa* foram coletadas no estacionamento do Departamento de Farmácia da Universidade Federal do Paraná (Batel-Curitiba) em setembro de 1994; e classificadas pelo Professor Dr. Olavo Guimarães, do Departamento de Botânica da Universidade Federal do Paraná.

2. MÉTODOS GERAIS

As evaporações das diversas soluções em análises foram realizadas em evaporador rotatório, à vácuo, a temperatura limite de 50°C.

As determinações espectrofotométricas nas regiões de ultra-violeta e visível foram realizadas no espectrofotômetro HEWLETT PACKARD, modelo 8452A.

As dosagens de açúcar total foram realizadas pelo método de fenol-ácido sulfúrico (DUBOIS *et al.*, 1956) a 490 nm, onde a curva de calibração foi feita com o padrão manose nas concentrações de 20 a 100 µg/mL; açúcares redutores foram determinados pelo método de Somogyi e Nelson (SOMOGYI, 1945; NELSON, 1944), utilizando-se o mesmo padrão e faixa de concentração para a curva de calibração.

A determinação quantitativa de proteínas foi realizada com o reagente de Folin-

Ciocalteau, segundo o método de Hartree (HARTREE, 1972), a 660 nm, utilizando-se como padrão albumina bovina para realização da curva de calibração nas concentrações de 20 a 100 µg/mL.

As análises por cromatografia líquido gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) dos alditóis acetato (KIRCHER, 1962; SAWARDEKER *et al.*, 1965; SLONEKER, 1972) foram realizadas em um cromatógrafo líquido-gasoso VARIAN, modelo 3300 acoplado a um espectrômetro de massa FINNIGAN TRAP, modelo 410. As injeções foram feitas em colunas capilares 30 m x 0,25 mm (d.i.) de OV-225, à 80°C, inicial e programada 1°C por minuto até 220°C. As corridas utilizaram hélio puro (0,5 a 1,0 mL/min.) como gás de arraste. Os acetatos de alditóis foram identificados por seus tempos de retenção característicos, e por comparação com os respectivos espectros de massa dos compostos padrões.

3. OBTENÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS

As sementes de *Cassia fastuosa* foram submetidas à inativação enzimática por fervura em água destilada, durante trinta minutos. Após este processo foram descascadas, o endosperma separado, seco e moído em moinho Willey, em peneira de 2,0 mm. As sementes pulverizadas foram submetidas a três processos de extração.

3.1. Extração aquosa à temperatura ambiente

O endosperma pulverizado foi submetido a extração aquosa exaustiva em temperatura ambiente em liquidificador com velocidade controlada por reostato. A solução obtida foi filtrada e o extrato foi concentrado sob pressão reduzida em evaporador rotatório em temperatura limite de 50°C. À solução foi adicionado NaCl em quantidade suficiente para concentração final de 0,1 mol/L e então foi precipitado com dois volumes de etanol comercial. Após centrifugação o material foi lavado com etanol e acetona P.A., e seco em estufa a 40°C

(fração F1).

3.2.Extração aquosa à 44°C

O resíduo seco, após a extração a temperatura ambiente, foi submetido à extração exaustiva em água destilada a 44°C por três horas (por duas vezes) e os polissacarídeos das duas extrações foram precipitados com dois volumes de etanol comercial. Após a centrifugação o precipitado foi tratado com etanol e acetona P.A. e seco a 40°C (frações F2 e F3).

3.3. Extração alcalina

O resíduo da extração anterior foi deixado em contato com 200 mL de NaOH 1 mol/L e NaBH₄ por no mínimo 12 horas, à temperatura ambiente sob agitação (por duas vezes). As soluções alcalinas contendo os polissacarídeos foram divididas, sendo um terço delas precipitadas com etanol, obtendo-se as hemiceluloses totais (frações F4 e F5) e dois terços acidificadas até pH 5 com ácido acético. O material insolúvel nesta etapa foi centrifugado à 27.700 x g e depois seco em estufa a 40°C, dando origem as hemiceluloses A (frações F6 e F8). O sobrenadante foi precipitado com dois volumes de etanol e seco em estufa à 40°C, obtendo-se as hemiceluloses B (frações F7 e F9).

4. PURIFICAÇÃO DO POLISSACARÍDEO F1 DO ENDOSPERMA DE SEMENTES DE *Cassia fastuosa*

A galactomanana obtida por extração aquosa à temperatura ambiente (F1) foi tratada com o reativo de Fehling segundo SUGUI (1994) com o objetivo diminuir o máximo possível o conteúdo proteico dessa fração.

5. HIDRÓLISES ÁCIDAS

As curvas de hidrólise foram feitas para todas galactomananas obtidas dos diferentes métodos de extração (ver item 3).

O polissacarídeo (10,0 mg) foi solubilizado em água destilada (1,0 mL) e, a este material solúvel, adicionou-se a solução de ácido trifluoroacético (TFA) 2,0 mol/L (1,0 mL). A hidrólise foi realizada em tubo KIMAX, hermeticamente fechado, em banho de água fervente. Aliquotas de 0,5 mL foram retiradas a cada trinta minutos a partir do início da hidrólise (tempo zero) até completar seis horas de reação, sendo que o ácido era eliminado de cada alíquota por sucessivas evaporações à vácuo e lavagens com água destilada. Às alíquotas, assim tratadas, foi adicionado 1,0 mL de água destilada, e deste volume foram feitas as determinações de açúcar total e redutor (ADAMS, 1965a; ADAMS, 1965b; MANKARIOS *et al.*, 1979; ASPINALL, 1987).

As hidrólises ácidas totais foram realizadas nas mesmas condições descritas acima, sendo conduzidas até o tempo determinado como ótimo para cada curva de hidrólise (3,5 horas).

6. REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DOS PRODUTOS DAS HIDRÓLISES ÁCIDAS

Os produtos resultantes das hidrólises ácidas totais foram reduzidos a polióis com boroidreto de sódio (NaBH_4), à temperatura ambiente por no mínimo duas horas. Resina DOWEX 50W-X8 na forma H^+ (200-400 mesh) foi adicionada às soluções de polióis com o agente redutor, para destruir o NaBH_4 excedente e remover os cátions sódio. Após filtração, o filtrado e os líquidos de lavagem da resina foram evaporados até a secura, sob pressão reduzida, em evaporador rotatório à temperatura limite de 50°C . Por codestilação com metanol anidro, o ácido bórico foi eliminado na forma do éster volátil borato de trimetila. Tal

codestilação foi repetida no mínimo três vezes, pela adição de pequena quantidade de metanol anidro. Os alditóis secos foram submetidos a reação de acetilação com uma mistura de anidrido acético e piridina na proporção de 1:1 (v/v), a temperatura ambiente por, no mínimo, doze horas. As reações de acetilação foram interrompidas pela adição de gelo moído e água destilada. Os acetatos de alditóis foram extraídos com clorofórmio e a remoção da piridina residual foi feita pela complexação com solução de sulfato de cobre a 5% e lavagens com água destilada. As fases clorofórmicas foram evaporadas e os acetatos de alditóis foram analisados por cromatografia líquido-gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (WOLFROM & THOMPSON, 1963; BLAKENEY *et al.*, 1983).

7. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR EM SISTEMA DINÂMICO

A determinação de massa molecular do polissacarídeo foi realizada através do método dinâmico de espalhamento de luz no Centre Recherche sur les Macromolecules Vegetales CERMAV, Grenoble, França. Este experimento foi realizado em um aparelho de difusão de luz CM 100 CROMATIX e um refratômetro diferencial IOTA de JOBIN YVON. Estes dois detectores se encontravam na saída de duas colunas de cromatografia de gel permeação montadas em série OH pak B-804 e OH pak B-805 (SHODEX), que permitiram a extrapolação gráfica da concentração (C) e da massa molecular (M_w), respectivamente. As colunas foram alimentadas por uma bomba WATERS 6000, à um fluxo de 1 mL/min. O solvente foi uma solução de nitrato de sódio 0,1 mol/L onde adicionou-se NaN_3 a 0,2 g/L como agente bactericida.

O aparelho de difusão de luz estava equipado com fonte de laser que emitiu um raio luminoso de comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$ e permitiu medir a massa molecular a um ângulo entre 5 a 6°. O volume da célula de medida era de 10,5 μL .

Soluções de polissacarídeos na concentração de 1,0 g/L em água destilada, após serem filtradas em membrana MILIPORE de 0,22 μm , foram utilizadas para determinação da massa molecular através do método de difusão ou espalhamento de luz e de medidas de viscosidade.

Os detectores de índice de refração e espalhamento de luz permitem a extrapolação gráfica da concentração e da massa molecular, respectivamente. Um terceiro detector foi desenvolvido entre a saída das colunas e os detectores de difusão de luz e da concentração. Este detector consiste de um viscosímetro contínuo que permite acoplar, a cada traçado de concentração e massa molecular a viscosidade intrínseca correspondente. A determinação exata dos valores é realizada através de análise informatizada eletrônica.

Para cada amostra pode efetuar-se uma medida de espalhamento do feixe luminoso em função da concentração em polímero e função do ângulo dos feixes espalhados.

Os dados fornecidos por este aparelho permitem obter diretamente a massa molecular a partir do fator de RAYLEIGH (R_θ) dado pela equação:

$$R_\theta = \frac{G_\theta \cdot D}{G_0 \cdot \sigma' \cdot l'}$$

Onde:

G_θ = intensidade relativa correspondente ao feixe espalhado

G_0 = intensidade relativa correspondente ao feixe incidente

D , σ' e l' = são as constantes do aparelho.

A relação entre o fator de RAYLEIGH e a massa molecular é dada pelas equações:

$$K \cdot c / \Delta R_\theta = 1/M_w$$

$$K = 4\pi \cdot n \cdot (dn/dc)^2 / \lambda^2 N$$

Onde:

C = concentração da solução (g/cm^3)

ΔR_θ = a diferença entre o R_θ da solução e o R_θ do solvente (cm^{-1})

n = índice de refração do solvente a 633 nm

dn/dc = taxa de variação do índice de refração com a concentração (cm^3/g)

N = número de Avogadro

λ = comprimento de onda do feixe incidente

Para determinar a M_w para uma amostra, R_θ é medido em várias concentrações e o valor de Kc/R_θ é calculado para cada concentração. A extrapolação de um gráfico de Kc/R_θ contra concentração irá fornecer o valor de M_w , onde a curva intercepta o eixo y.

Para cada fração eluída, obtém-se, por espalhamento de luz, a massa molecular média, pela extrapolação a ângulo e concentração nulos e o raio de giro., obtido da extrapolação da curva a concentração nula. Estes dois valores são calculados pelo método de Zimm (TAGER, 1978). O através da análise informatizada eletrônica pode-se fazer automaticamente estes cálculos e a obtenção das massas moleculares em número (M_n) e em massa (M_w).

8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO TREZE

As análises de ressonância magnética nuclear de carbono treze foram realizadas, em espectrômetro BRUKER, modelo AVANCE-DRX-400, acoplado a um transformador Fourier. As amostras foram dissolvida em água deuterada (D_2O) e analisada à temperatura de 50°C e frequência de 75 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em p.p.m., utilizando-se como padrão interno de dimetil sulfóxido- D_6 (δ - 39,7) (GORIN, 1981).

9. ANÁLISES REOLÓGICAS

9.1. Preparo das amostras

Para as análises viscosimétricas, as soluções de polissacarídeos foram preparadas em água destilada e/ou soluções salinas, a temperatura ambiente, sob agitação em agitador magnético por 16 horas.

9.2. Equipamentos

O comportamento reológico da galactomanana do endosperma de sementes de *Cassia fastuosa* (fração aquosa à 25° C) e xantana comercial, gentilmente cedida pela indústria “O BOTICÁRIO”, bem como das misturas galactomanana-xantana em diferentes proporções, foi realizado em reômetro BROOKFIELD, modelo LVDV-III, cilindro coaxial, utilizando os cones: SC4-34, SC4-31, SC4-18, CP40 e CP52 e o adaptador ULA.

Os parâmetros viscosimétricos foram calculados pelo programa Rheocalc v 1.0. As análises viscosimétricas foram realizadas em várias temperaturas com a ajuda de um banho de água circulante termostatisado da marca BROOKFIELD, modelo TC-500.

Para todos ensaios de variação da frequência, análise em sistema dinâmico, foi utilizado o reômetro Haake, modelo RS75, com o sensor C60/2.

9.3. Influência da concentração do polissacarídeo sobre os valores de viscosidade absoluta e determinação da viscosidade intrínseca

Soluções do polissacarídeo foram preparadas conforme descrito no item 9.1, com concentrações das soluções variando de 1.0 a 10.0 g/L, utilizando os solventes água destilada ou NaCl 0,1 mol/L. A faixa de concentração do polissacarídeo, utilizada para a determinação da viscosidade intrínseca foi de 0,5 a 2,0 g/L.

Nas análises realizadas no reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, à 20°C, foram obtidos os valores de viscosidade absoluta das soluções e dos solventes, a partir das quais pode obter-se o valor de viscosidade reduzida e por determinação gráfica (figura 8, página 16) obtém-se o valor de viscosidade intrínseca.

A constante de Huggins foi determinada aplicando-se a equação

$$\eta_{\text{red.}} = [\eta] + K' \cdot [\eta]^2 \cdot C$$

onde: K' = constante de Huggins

C = concentração

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca (HUGGINS, 1942)

9.4. Determinação das concentrações críticas da galactomanana e xantana

A análise do gráfico logarítmico da viscosidade específica em função do logarítmo do parâmetro de abrangência ($C \cdot [\eta]$), permite a determinação da concentração crítica, que é verificada onde ocorre a transição entre os regimes diluído e semi-diluído, semi-diluído e concentrado, conforme descrito na figura10 (página 19).

9.5. Efeito da adição de diferentes sais e variação da temperatura sobre os valores de viscosidade absoluta do polissacarídeo

A soluções do polissacarídeo à concentrações de 1,5 e 4,0 g/L foram preparadas conforme descrito no item 9.2, utilizando como solventes água destilada e soluções de diversos sais (cloretos de lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio e cobre, e sulfatos de lítio, sódio, potássio, magnésio e cobre) na concentração de 0,1 mol/L. As análises foram feitas com variação de temperatura de 10 à 60°C, utilizando os cones coaxiais: SC4-18, SC4-31 e SC4-34, no reômetro BROOKFIELD.

9.6. Interação entre a galactomana e xantana

As soluções de galactomananas (GM) e xantana (X) foram preparadas conforme descrito no item 9.1, nas concentrações 1,5 e 4,0 g/L, em água destilada ou NaCl 0,1 mol/L

As viscosidade dos dois polissacarídeos puros foram comparadas com as viscosidades das soluções misturas para verificar o possível efeito sinérgico na interação entre a galactomanana e a xantana.

As soluções misturas foram preparadas a temperatura ambiente, sendo a xantana submetida ou não a aquecimento prévio a 80°C, nas concentrações de 1,5 e 4,0 g/l, misturadas por agitação em vórtex por 90 segundos e deixadas em repouso por 90 minutos a 4°C. As análises viscosimétricas foram realizadas a temperatura de 20 a 60°C em reômetro BROOKFIELD modelo LVDV-III, cone plano, acessórios CP-40 e CP-52.

Para medidas em sistema dinâmico das misturas X: GM, 1:1 utilizou-se do reômetro da Haake RS 75, sensor C60/2.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

1. EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As sementes de *Cassia fastuosa* foram submetidas a inativação enzimática por fervura em água destilada durante trinta minutos, conduzidas à separação do endosperma por meio manual de descasque e moagem, seguida de extração dos polissacarídeos por três processos com diferentes condições, a saber: aquoso à temperatura ambiente (exaustivamente), aquoso à 44°C (por duas vezes) e alcalino (por duas vezes cada etapa), fornecendo respectivamente, as amostras poliméricas F1, F2-F3 e F4-F9, conforme descrito no item 3 da metodologia e esquematizado na figura 17. Sendo F1, a fração correspondente a de polissacarídeos solúveis em água a temperatura ambiente; F2-F3, a de polissacarídeos solúveis em água a 44°C; F4-F5, a de hemiceluloses totais; F6 e F8, a de hemiceluloses A; e F7 e F9, a de hemiceluloses B.

Considerando a simplicidade do processo de extração aquosa à temperatura ambiente, o mais econômico dentre os utilizados neste trabalho, aliado ao alto rendimento apresentado no mesmo (41,3 %), a partir do endosperma, o polissacarídeo obtido nesta etapa de extração (F1) foi escolhido para as investigações subsequentes. Por se conhecer previamente a composição em carboidratos (TAVARES, 1994; GERMANO, 1996), foi simplesmente denominado de galactomanana. O valor de rendimento obtido por nesse trabalho pode ser considerado relativamente alto (aproximadamente 36 % em relação as sementes totais) quando comparado com o obtido por TAVARES (1994) e GERMANO (1996) para as mesmas sementes (27%) e para outras galactomananas extraídas de sementes de leguminosas, como *Cyamopsis tetragonolobus* (23-35%), *Ceratonia siliqua* (18-31%), *Caesalpineia spinosa* (24%), *Cassia nodosa* (27,5%), *Schizolobium amazonicum* (34%) (DEA & MORRISON,

1975), *Striphodendron barbatiman* (16,4%) (LEITNER, 1991), *Mimosa scabrella* (30%) (GANTER, 1991), *Senna multijuga* (23%) (RECHIA, 1992).

As demais frações apresentaram um rendimento bem menor, variando de 0,05 a 1,2 %, e por esse motivo um estudo mais aprofundado das mesmas, principalmente em relação as propriedades reológicas, não se torna interessante do ponto de vista técnico, uma vez que sua produção em grande escala não seria economicamente viável.

Todos os polissacarídeos extraídos do endosperma de sementes de *Cassia fastuosa* obtidos pelos diferentes métodos de extração foram analisados quanto a sua composição monossacarídica na forma de alditóis acetato por CG-EM e os resultados se encontram listados na tabela 1.

TABELA 1: COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA DOS POLISSACARÍDEOS OBTIDOS DO ENDOSPERMA DE SEMENTES DE *Cassia fastuosa*

Amostra	Man mol %	Gal mol %	Ara mol %	Xil Mol %	Man/Gal
F1 (aquosa a temp. ambiente)	77.7	22.32	n.d.	n.d.	3.5
F2 (aquosa à 44°C)	80.6	18.5	0.3	0.6	4.4
F3 (aquosa à 44°C)	88.1	11.7	0.05	0.2	7.5
F4 (hemiceluloses totais)	84.2	14.9	0.7	0.2	5.6
F5 (hemiceluloses totais)	88.3	11.7	n.d.	n.d.	7.5
F6 (hemiceluloses A)	55.6	17.9	21.5	5.0	3.1
F7 (hemiceluloses B)	84.3	15.3	0.3	0.2	5.5
F8 (hemiceluloses A)	75.4	10.7	2.9	11.0	7.0
F9 (hemiceluloses B)	91.8	8.3	n.d.	n.d.	11.0
Resíduo	83.7	12.7	2.9	0.6	6.6

Determinação através da análise dos alditóis acetato, analisados em GC-EM, coluna OV-225, temperatura 50 → 220°C

n.d. – não detectado

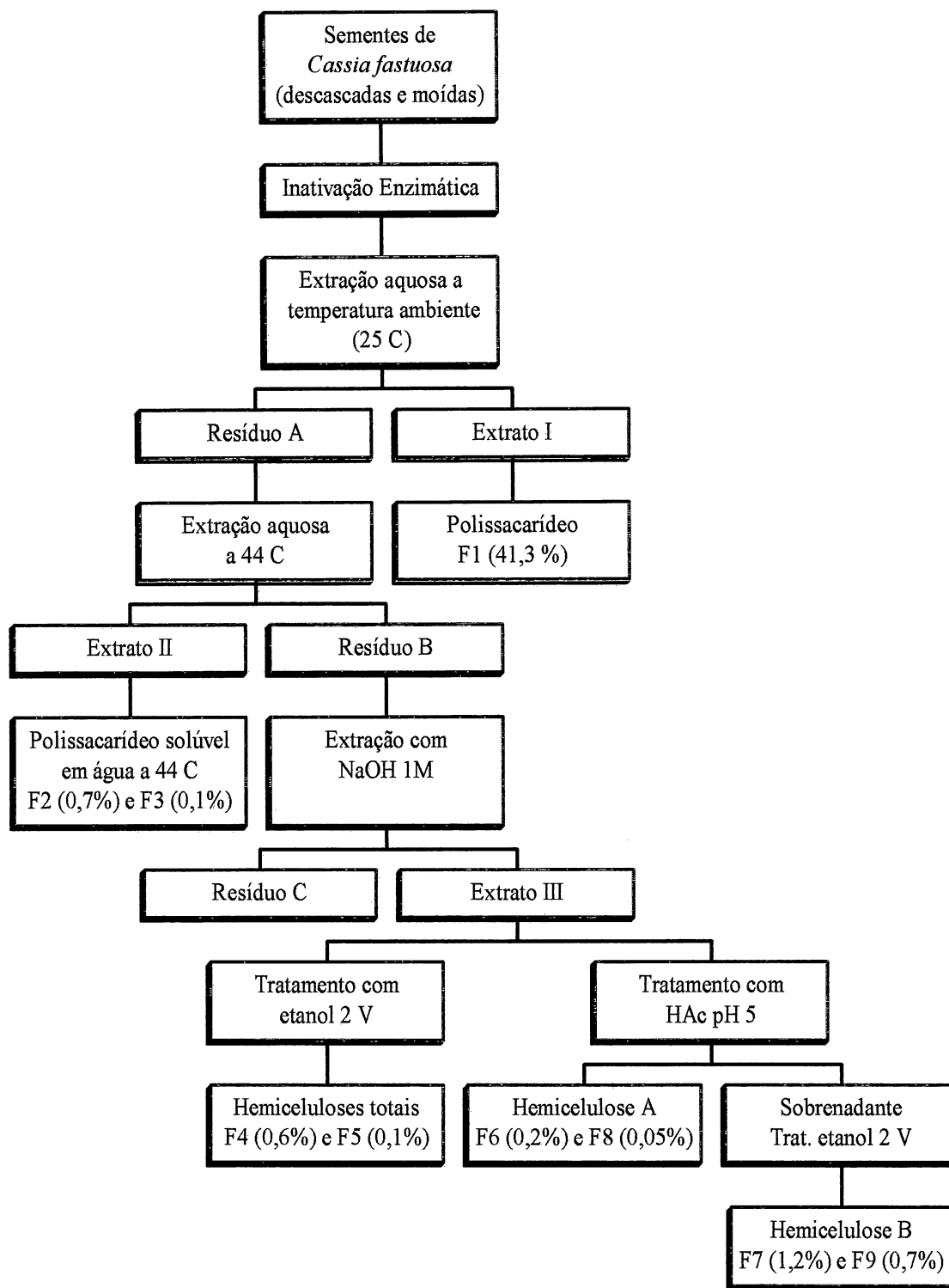


FIGURA 17: FLUXOGRAMA DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DO ENDOSPERMA DE SEMENTES DE *Cassia fastuosa*, com os respectivos rendimentos.

De acordo com os resultados dos alditóis acetato, a fração F1 (extração aquosa exaustiva) consiste de uma galactomanana com relação molar manose:galactose de aproximadamente 3,5:1, o que condizem com os valores encontrados por TAVARES (4,0:1) (1994) e GERMANO (4,0:1) (1996) em suas teses de mestrado, as pequenas discrepâncias se devem, provavelmente, a variações sazonais.

Devido a variação das razões molares manose:galactose (3,1-11:1) obtidas nos diferentes métodos de extração, bem como da presença de outras unidades monossacarídicas como arabinose e xilose apresentada pelas amostras poliméricas, e com a possibilidade mínima de contaminação por polissacarídeos provenientes da casca, uma vez que as sementes foram cuidadosamente descascadas, pode-se sugerir que o endosperma das sementes de *Cassia fastuosa* é composto de uma mistura de polissacarídeos, basicamente constituída por famílias de galactomananas, os quais são preferencialmente obtidos sob diferentes condições de extração, confirmando o trabalho de TAVARES (1994), que também realizou extrações aquosa a quente e extração alcalina. e obteve como produtos destas extrações polissacarídeos com diferentes relações molares manose:galactose, além da presença de outras unidades monossacarídicas como as citadas acima.

A fração principal (F1), extraída a temperatura ambiente e de relação manose:galactose igual a 3,5: 1, foi, então, analisada quanto a sua composição em carboidratos totais e proteína, apresentando um teor proteico de 4,5 % e porção carboidrática de 82,8 %, resultados em valores compatíveis aos obtidos em estudos anteriores por TAVARES (1994) e GERMANO (1996).

Para o estudo do comportamento reológico é interessante que se obtenha o polissacarídeo na sua forma mais pura, para evitar a influência de outras moléculas no seu

comportamento físico-químico. Com este objetivo foi realizado o tratamento com o reativo de Fehling (SUGUI, 1994), que poderia conduzir à uma desproteinização da amostra em questão.

TABELA 2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*

Amostra	Rendimento	Açúcar total **	Proteína ***
	%	%	%
Galactomanana nativa	-----	85.8	4.5
Galactomanana 1 x Fehling	93.9 *	83.1	4.3

*rendimento em relação a massa de polissacarídeo nativo

** método de fenol ácido-sulfúrico (DUBOIS, 1956)

*** método de Hartree (HARTREE, 1975)

Conforme os resultados da tabela 2, o tratamento de Fehling não se mostrou eficiente na desproteinização da fração F1, pois o teor de proteína teve uma diminuição de apenas 0,2 %, sugerindo que a proteína em questão, provavelmente, se encontra ligada covalentemente a cadeia polissacarídica, não sendo portanto possível eliminá-la por esse tratamento.

Para a confirmação da composição química e estrutural do polissacarídeo extraído do endosperma de sementes de *Cassia fastuosa* foi realizada a análise de R. M. N.-¹³C.

O espectro da galactomanana apresentou três sinais em campo baixo, dois correspondentes ao C-1 das unidades de β-D-manose interligadas (1→4) não substituídas em O-6 (δ = 101.2), e ao C-1 das unidades de β-D-manose substituídas em C-6 por galactose (δ = 101.0). A configuração α e a estrutura piranosídica das unidades de galactose são comprovadas pelo sinal de C-1 a δ 100.0. O espectro de RMN-C¹³ está representado na figura 18 e os deslocamentos químicos correspondentes a cada carbono da galactomanana podem ser observados na tabela 3 (GORIN, 1981;GRASDALEN & PAINTER, 1980; MANZI *et al.*, 1986).

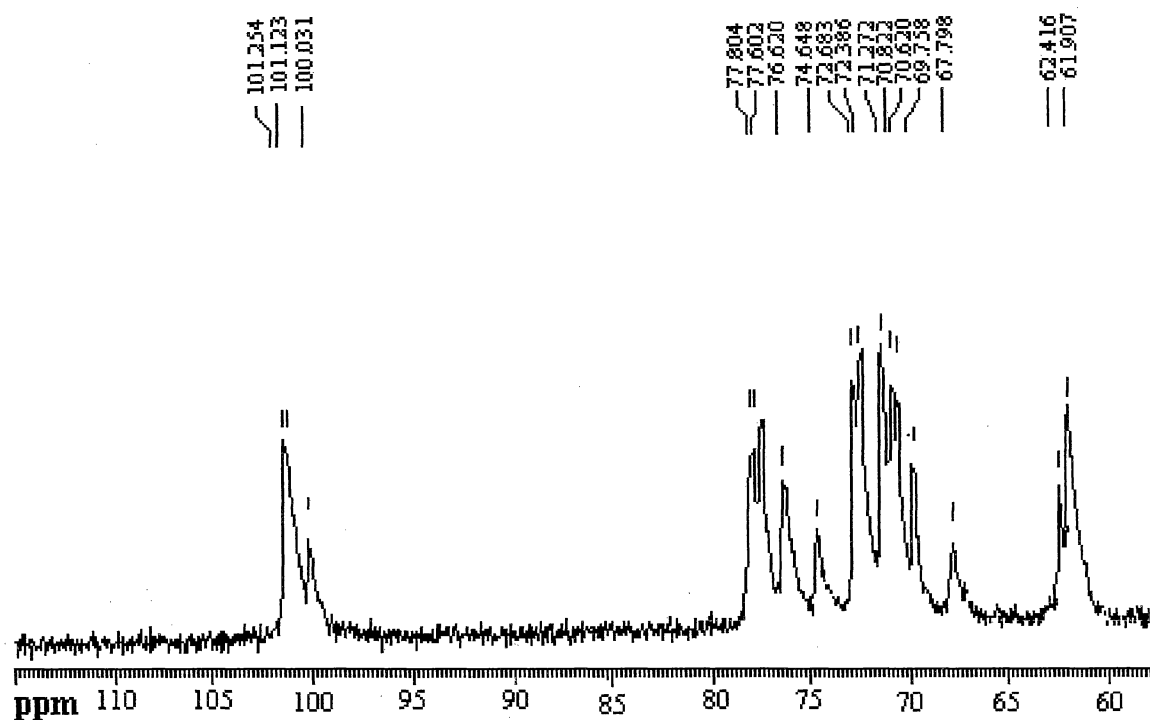


FIGURA 18: ESPECTRO RMN ^{13}C DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*

TABELA 3: DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (EM PPM) DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*.

Unidade	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
α -D-Galp	100.0	69.8	70.6	70.8	72.4	62.4
β -D-Manp livre	101.2	71.3	72.4	77.6	76.2	61.9
β -D-Manp substituída	101.0	71.3	72.7	77.8	74.6	67.8

O cálculo das áreas dos picos de C-1 de galactose (100.0), manose livre (101.2) e manose substituída (101.0), nos permitiram chegar a uma razão molar manose:galactose de aproximadamente 3,5:1 (figura 19). O cálculo da área dos picos de C-4 de manose livre, parcialmente e totalmente substituídas confirmam a razão molar de 3.5:1, respectivamente para manose: galactose. Tais resultados confirmam o que havia sido descrito em estudos anteriores

(TAVARES, 1994; GERMANO, 1996), sendo portanto, o polímero, uma galactomanana pouco substituída.

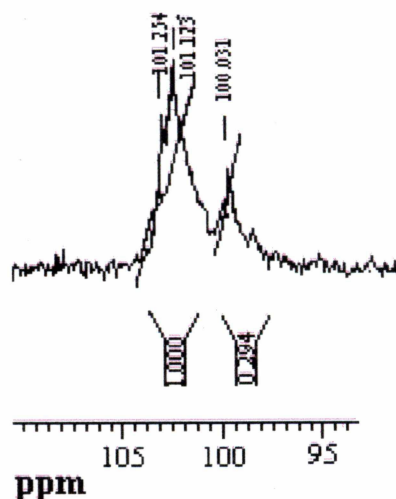


FIGURA 19: REGIAO DE C-1 DO ESPECTRO RMN ^{-13}C DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*

2. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DA GALACTOMANANA

As medidas de massas moleculares de galactomananas são relativamente problemáticas, pois dificilmente obtém-se soluções verdadeiras dessas gomas; por esta razão, as soluções devem ser filtradas ou centrifugadas para remover substâncias insolúveis ou goma parcialmente hidratada. É muito comum para esta classe de biopolímeros a formação de agregados moleculares, o que levaria a uma determinação errônea da massa molecular pelo método de gel permeação, uma vez que esse envolve a medida do volume hidrodinâmico das moléculas (DEA & MORRISON, 1975). Além disto, nesse método, a determinação da massa molecular é feita pela comparação com padrões de dextrana, os quais têm composição química e, conseqüentemente, conformação molecular diferenciada das galactomananas, mais uma variável no sistema que vem a contribuir para o desvio experimental.

Quando os valores de massa molecular são obtidos por métodos como difusão de luz ou medidas de viscosidade, faz-se necessário uma avaliação da forma molecular, esse método permite a medida da massa molecular ponderal média (M_w) e massa molecular numérica média (M_n). Aqueles polímeros que possuem massa molecular ponderal média (M_w) e massa molecular numérica média (M_n) muito próximos atribui-se um alto grau de homogeneidade e quanto maior a sua diferença tanto maior é a polidispersidade da amostra (MATHESON, 1990).

A massa molecular foi determinada pelo método de difusão ou espalhamento de luz. Os valores obtidos para a massa molecular ponderal média (M_w) e massa molecular numérica média (M_n) para a galactomanana do endosperma de sementes de *Cassia fastuosa* foram, respectivamente, 562.080 e 458.920. A relação M_w/M_n , superior a 1, indica a polidispersidade característica a esses polímeros. Ainda por meio dessa análise, foi determinado o raio de giro (R_g), que para a solução de galactomanana foi igual a 652 Å, e correspondendo a uma conformação enovelada, conforme esperado para soluções desses polissacarídeos, e é semelhante ao encontrado por TAVARES (1994).

3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA GALACTOMANANA EM SOLUÇÃO

No estudo reológico do polímero de *Cassia fastuosa*, verificou-se inicialmente que essa formava soluções viscosas em concentrações relativamente baixas. As medidas de viscosidade absoluta das soluções, nos solventes água destilada e NaCl 0,1 mol/L, foram obtidas no patamar Newtoniano e a partir destes valores pode-se calcular a viscosidade específica fazendo uso das equações 7, 8 e 9 (pagina 15). Os valores de viscosidade específica em função da concentração estão apresentadas na tabela 4.

TABELA 4: VISCOSIDADE ESPECIFICA PARA A GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*, DISSOLVIDA EM ÁGUA DESTILADA E NaCl 0,1N

Concentração g/L	Viscosidade Especifica	
	H ₂ O destilada	NaCl 0,1 M
0.5	0.5	0.46
1.0	1.05	1.02
2.0	2.71	2.60
3.0	5.25	5.21
4.0	9.62	9.54
5.0	16.79	16.23
6.0	28.77	26.98

Medidas em reômetro BROOKFIELD/ LVDV-III, cilindros coaxiais: SC4-18, SC4-31 e SC4-34, à temperatura de 20°C.

Os resultados da tabela 4 são melhor visualizados na figura 20, onde observa-se que a medida que aumenta a concentração do polissacarídeo ocorre um aumento de viscosidade específica ($\eta_{\text{esp.}}$).

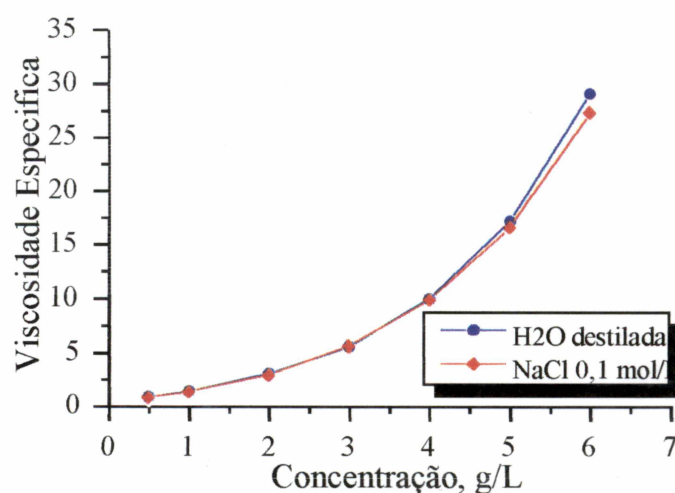


FIGURA 20: VISCOSIDADE ESPECIFICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO. As amostras foram solubilizadas em água destilada e NaCl 0,1 mol/L por 16 horas e analisadas à 20°C em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindros coaxiais: SC4-18, SC4-31 e SC4-34.

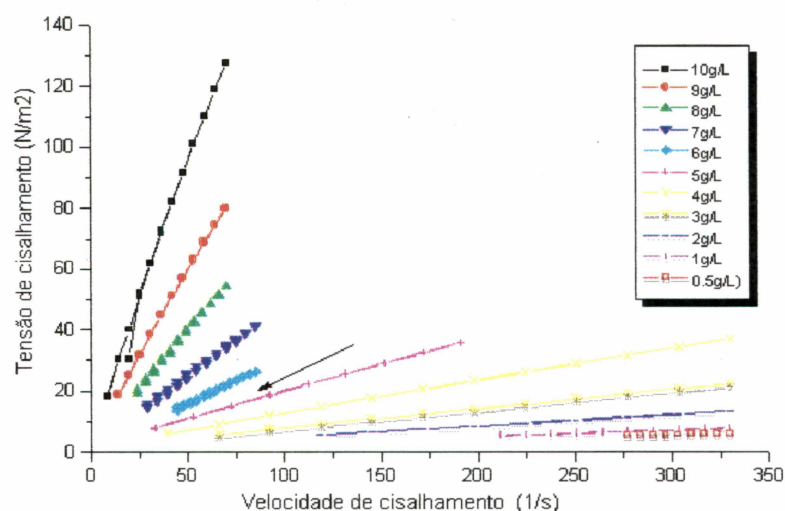


FIGURA 21: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO (VELOCIDADE DE CISALHAMENTO X TENSÃO DE CISALHAMENTO) DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas em água destilada nas concentrações de 0,5 a 10 g/L, à temperatura de 20°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindros coaxiais: SC4-18, SC4-31 e SC4-34.

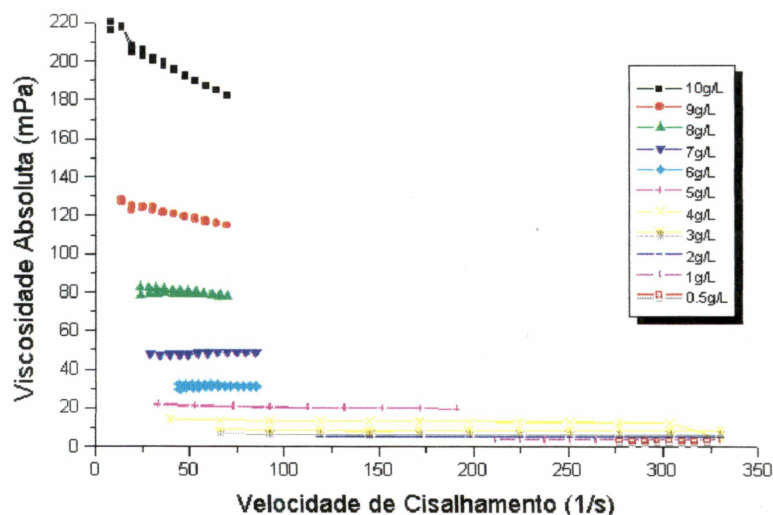


FIGURA 22: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO (VELOCIDADE DE CISALHAMENTO X VISCOSIDADE ABSOLUTA) DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas em água destilada nas concentrações de 0,5 a 10 g/L, à temperatura de 20°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindros coaxiais: SC4-18, SC4-31 e SC4-34.

Os traçados de velocidade de cisalhamento contra tensão de cisalhamento (Curva de Fluxo), e velocidade de cisalhamento contra viscosidade absoluta (Curva de Viscosidade), fornecem informações valiosas a respeito do comportamento reológico de fluxo. Esses resultados para galactomanana solubilizada em água destilada encontram-se representados nas figuras 21 e 22, respectivamente .

Nas faixas de velocidade de cisalhamento analisadas possíveis para o equipamento utilizado, os reogramas de velocidade de cisalhamento contra tensão de cisalhamento (Figura 21) e velocidade de cisalhamento versus viscosidade absoluta (Figura 22), sugerem que o polissacarídeo em questão apresenta um comportamento Newtoniano em concentrações abaixo de 6 g/L e a partir dessa concentração, o comportamento é pseudoplástico, que é característico para esta classe de biopolímeros. É possível que as amostras que apresentaram um perfil de comportamento Newtoniano, sejam na verdade pseudoplásticas, e o que estaríamos visualizando nestes traçados seria o segundo patamar Newtoniano, que ocorre em altas velocidades de cisalhamento, quando a máxima orientação molecular é encontrada. Consequentemente é necessário uma ampliação na faixa de velocidade de cisalhamento, para se complementar e melhor visualizar esse comportamento. A melhor observação quanto a uma tixotropia e histerese das soluções se faz para concentração a 10 g/L, na figura 22, a velocidade de cisalhamento abaixo de 25 s^{-1} .

Lançando em um gráfico os valores de viscosidade reduzida contra concentração da solução polimérica, é possível se obter o valor da viscosidade intrínseca, que é a medida do volume hidrodinâmico da molécula. A determinação da viscosidade intrínseca foi feita através da extrapolação da curva à concentração nula, obtida por regressão linear.

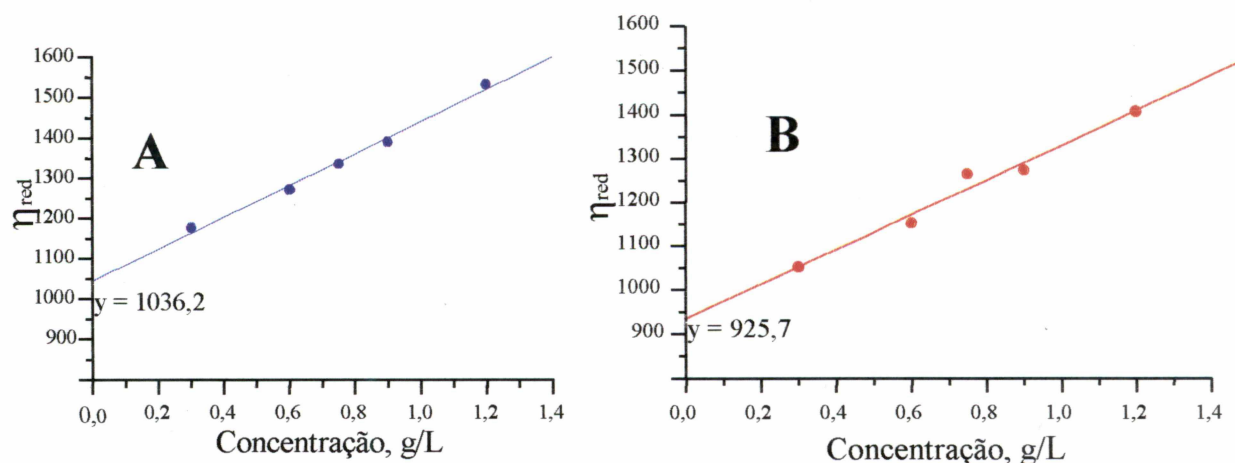


FIGURA 23: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas à temperatura de 20°C, utilizando como solvente água destilada (23A) e NaCl 0,1 mol/L (23B), em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cone placa: CP-40.

Conforme a figura 23, o valor da viscosidade intrínseca da galactomanana no solvente água (23A) e em NaCl 0,1M (23B) foi determinado como sendo de 1036 e 926 mL/g, respectivamente, sendo semelhantes aos descritos em estudos anteriores (TAVARES, 1994; GERMANO, 1996). A viscosidade intrínseca para a galactomanana solubilizada em solução de NaCl 0,1 mol/L é um pouco menor que a viscosidade intrínseca do polissacarídeo solubilizado em água destilada, devido a uma maior diminuição do volume hidrodinâmico e desagregação provocada pelo eletrólito, quando comparada com os resultados em água destilada. O resultado obtido também pode ser comparado com os valores de algumas galactomananas de sementes de outras espécies como *Cyamopsis tetragonolobus* (880 mL/g), *Caesalpineia spinosa* (1.120 mL/g) (DEA & MORRISON, 1975), *Ceratonia ciliqua* (990 mL/g) (CLARK *et al.*, 1986), *Mimosa scabrella* (900 mL/g) (GANTER, 1991, 1993), *Striphodendron barbatiman* (1400 mL/g) (LEITNER, 1991), *Caesalpineia pulcherina* (1110 mL/g) e *Schizolobium parahybum* (850 mL/g) (GANTER, 1993). As razões molares de manose:

galactose das espécies citadas acima variam de 1,1 - 4,0: 1, indicando, portanto, que o conteúdo de galactose presente no polímero, por não estar relacionado com as dimensões da cadeia, não interfere nos valores de viscosidade intrínseca (DEA *et al.*, 1986; McCLEARY, 1981). Portanto, há que se considerar o solvente (K) e a conformação (a) para se estabelecer a relação $[\eta] = K.M^a$.

A constante de Huggins (k'), que indica o grau de interação intermolecular foi determinado através de sua fórmula: $\eta_{red.} = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot C$. Os valores determinados para as curvas da figura 23 A e 23B foram de 0,4 e 0,36 respectivamente, o que sugere a não formação de agregados moleculares em sistema diluído, sendo portanto, a água e a solução de NaCl considerados bons solventes para o estudo das propriedades reológicas desse biopolímero em baixas concentrações.

Por outro lado o resultado de viscosidade intrínseca em NaCl melhor se aproxima do valor encontrado na viscosimetria associada ao método de difusão de luz, cujo valor encontrado foi 926 mL/g. As diferenças podem se dar, provavelmente, pela melhor diluição da faixa de concentração cuja viscosidade pode ser medida nesse último sistema.

Através do gráfico $\log \eta \cdot C$ versus $\log \eta_{esp.}$ pode-se determinar graficamente as concentrações críticas, que nos fornecem a concentração limite entre o sistema diluído e semi-diluído, e entre o semi-diluído e o concentrado.

A figura 24A e 24B, representam graficamente as concentrações críticas da galactomanana em água destilada e NaCl 0,1mol/L, onde nos cálculos utilizou-se os valores de viscosidade intrínseca determinados nas figuras 23A e 23B respectivamente. Os valores de concentração encontrados nos pontos de intersecção foram de aproximadamente 1,6 g/L para a passagem do regime diluído para o semi-diluído (c^*) e aproximadamente 4,0 g/L para a passagem de semi-diluído para o concentrado (c^{**}), em ambos os casos.

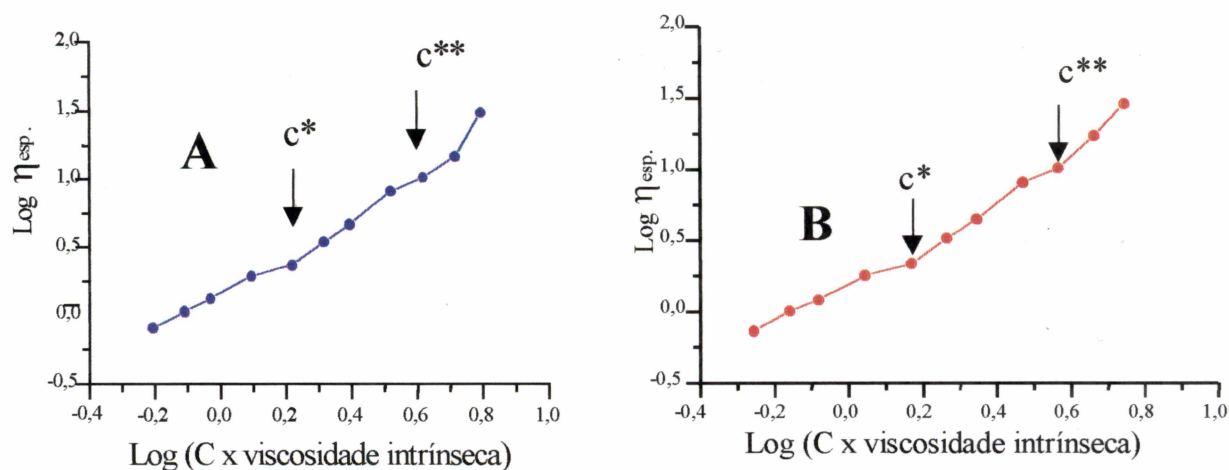


FIGURA 24: DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES CRÍTICAS DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas com a galactomanana em água destilada (24A) e NaCl 0,1 mol/l (24B), nas concentrações de 0,3 a 6,0 g/L, à temperatura de 20°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cone placa CP40 e CP52.

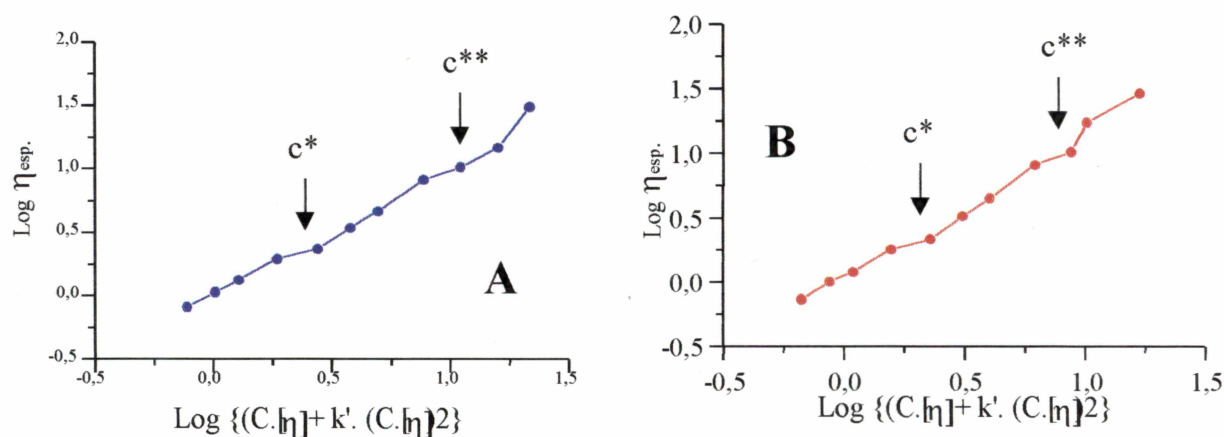


FIGURA 25: DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES CRÍTICAS DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*, UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE HUGGINS. As análises foram realizadas com a galactomanana em água destilada (25A) e NaCl 0,1 mol/l (25B), nas concentrações de 0,3 a 6,0 g/L, à temperatura de 20°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cone placa CP40 e CP52.

Além do método convencional de determinação de concentração crítica (descrito na introdução, página 19), a mesma determinação de concentrações críticas foi realizada pelo método gráfico que plota a equação de Huggins ($\log \{ (C.[\eta]) + k'. (C.[\eta])^2 \}$) em função do $\log \eta_{\text{esp.}}$, e os valores encontrados foram semelhantes aos determinados pelo primeiro método, como pode ser observado através das figuras 25A e 25 B, que mostram esta determinação para a galactomanana em água destilada e solução de NaCl 0,1 mol/L, respectivamente.

Estudos prévios sobre sinergia indicam que na interação de galactomanana com a xantana muitas vezes é necessário o pré-aquecimento ou adição de eletrólitos produzindo a desagregação e consequentemente facilitando a interação entre dois polissacarídeos (CAIRNS *et al.*, 1986; CAIRNS *et al.*, 1987; MANNION *et al.*, 1992; ZHAN *et al.*, 1993; LUNDIN & HERMANSON, 1995). Por este motivo foi feito o estudo da variação da temperatura e adição de sais para o sistema galactomanana pura, tanto em regime diluído, para o qual optou-se pela concentração de 1,5 g/L, como em semi-diluído, com concentração de 4 g/L.

Nas figuras 26A e 26B estão representados os valores de viscosidade absoluta em função da temperatura para a galactomanana em sistema diluído, na ausência e presença de sais monovalentes de cloreto e sulfato.

O reograma da galactomanana solubilizada tanto em água destilada quanto na presença de eletrólitos apresentam uma diminuição da viscosidade absoluta com o aumento da temperatura (figuras 26A, 26B, 27A e 27B), devido possivelmente a melhor desagregação ou seja ao distanciamento das moléculas que é ocasionado pelo aumento da energia cinética das moléculas imposta ao sistema.

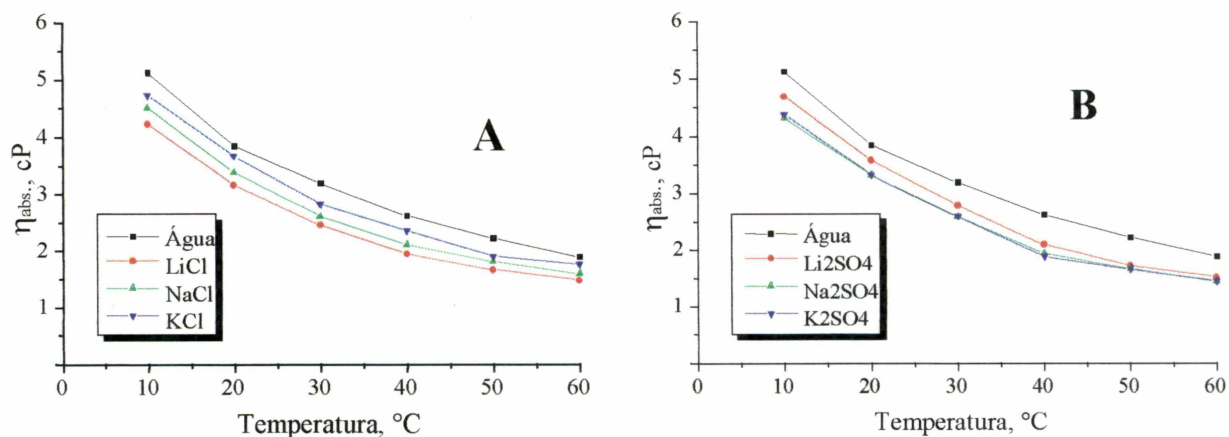


FIGURA 26: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS SOBRE A VISCOSIDADE ABSOLUTA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas com a galactomanana na concentração de 1,5 g/L, utilizando como solventes: cloretos (26A) e sulfatos (26B) de lítio, sódio e potássio na concentração de 0,1 mol/L ambos em comparação com a água destilada, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindro coaxial: SC4-18.

A presença dos eletrólitos lítio, sódio e potássio tendo como ânion o íon cloreto e sulfato (Figura 26A e 26B) causa uma diminuição na viscosidade da solução quando comparada ao polímero solubilizado em água destilada, devido ao melhor afastamento das moléculas causadas pela presença de eletrólitos sendo, portanto, interessante o uso destes sais para os estudos futuros de interação entre essa galactomanana e outros polissacarídeos. Percebe-se, também, que quanto maior o raio iônico para uma mesma família melhor a desagregação, assim o valor de viscosidade absoluta é com $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Como pode ser observado pela figura 26B, a diminuição da viscosidade absoluta das amostras quando comparada ao polímero solubilizado em água destilada é um pouco maior para os sais de sulfato, o que pode ser justificado quando da dissociação desse pela presença do dobro da concentração dos íons lítio, sódio e potássio em relação aos presentes nos sais de

cloreto. E no caso dos íons sódio e potássio a interferência do raio do ânion é maior do que a do cátion isolado.

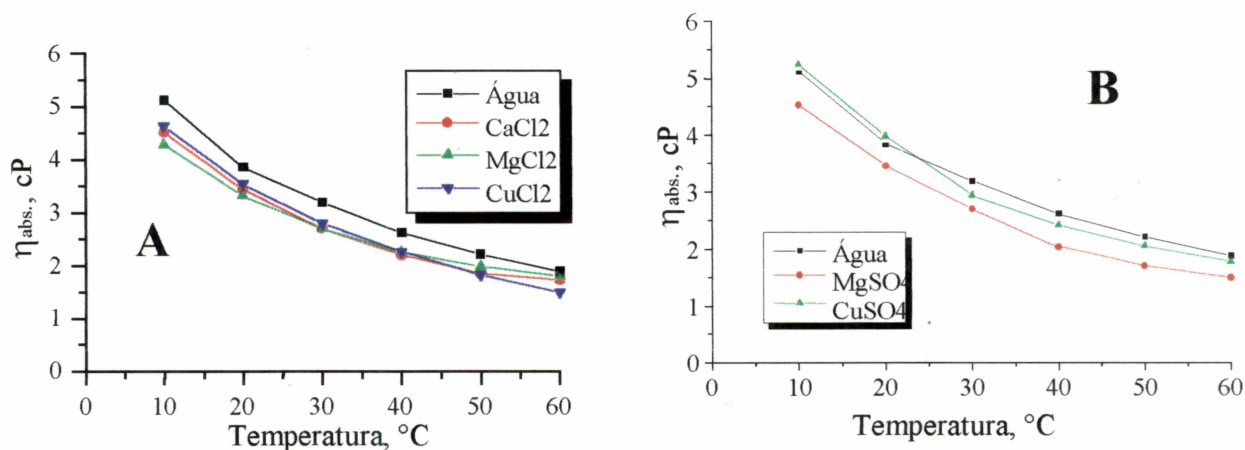


FIGURA 27: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS SOBRE A VISCOSIDADE ABSOLUTA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas com a galactomanana na concentração de 1,5 g/L utilizando como solventes: cloretos (27A) e sulfatos (27B) de cálcio, magnésio e cobre na concentração de 0,1 mol/L ambos em comparação com a água destilada, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindro coaxial: SC4-18.

Nas figuras 27A e 27B estão representadas os valores de viscosidade absoluta em função da temperatura para a galactomanana em sistema diluído na ausência e presença de sais bivalentes de cloreto e sulfato. Para todos os cátions bivalentes investigados também houve diminuição da viscosidade absoluta quando comparada à galactomanana solubilizada em água destilada em toda a faixa de temperatura analisada.

Na figura 27A pode-se observar a diminuição da viscosidade do polímero solubilizado em sais de cloreto quando comparada a viscosidade absoluta do polímero solubilizado em água destilada, em toda a faixa de variação de temperatura. Na figura 27B está representada a viscosidade absoluta em função da temperatura para as galactomananas solubilizadas em sais

de sulfato, onde o efeito de diminuição da viscosidade pela ação desagregante do eletrólito é observada em toda a faixa de temperatura para o sulfato de magnésio e, em temperaturas superiores a 20°C, para o sulfato de cobre. Observa-se, em temperaturas inferiores a 20°C, que o cobre não apresenta diminuição da viscosidade em relação ao polímero solubilizado em água destilada nessa concentração, o que sugere que nessa temperatura as moléculas do polímero apresentam uma conformação tal que não permite a entrada do cobre. Esse por ser um íon de maior raio que o magnésio, consequentemente, não consegue a desagregação molecular pelo afastamento das moléculas o que conduziria à diminuição da viscosidade.

O mesmo estudo de influência de sais e temperatura foi realizado para o sistema semi-diluído da galactomanana.

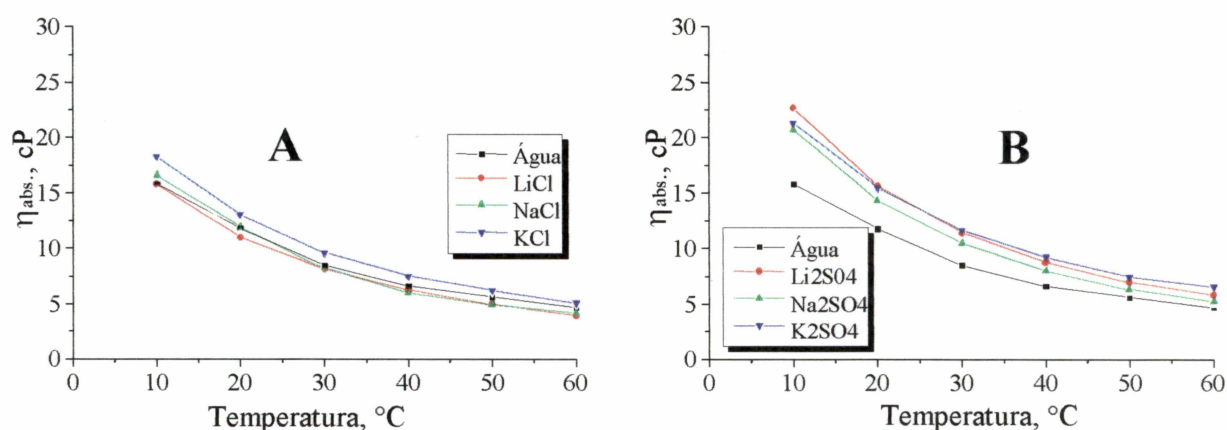


FIGURA 28: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS SOBRE A VISCOSIDADE ABSOLUTA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas com a galactomanana na concentração de 4 g/L utilizando como solvente: cloretos (28A) e sulfatos (28B) de lítio, sódio, potássio na concentração de 0,1 mol/L ambos em comparação com a água destilada, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindro coaxial: SC4-18.

Na figura 28A e 28B estão representados a influência de sais de cloreto e sulfato de íons monovalentes. Para este sistema semi-diluído os íons não causam uma diminuição significativa na viscosidade, quando comparadas com o polímero solubilizado em água destilada, porque provavelmente, esses sais não têm poder desagregante o suficiente devido a baixa concentração de íons, quando comparadas à concentração do polímero.

No caso dos sais de sulfato bivalentes (figura 28B) é observado um aumento na viscosidade quando comparados com a viscosidade do polímero solubilizado em água destilada, provavelmente devido ao efeito desidratante dos íons sulfato, o que influencia no aumento da viscosidade. Assim, o poder desidratante do sulfato parece aproximar as moléculas poliméricas resultando no aumento da viscosidade absoluta.

Nas figuras 29A e 29B estão representadas o efeito da temperatura e de sais bivalentes de cloreto e sulfato sobre a viscosidade absoluta da galactomanana em sistema semi-diluído.

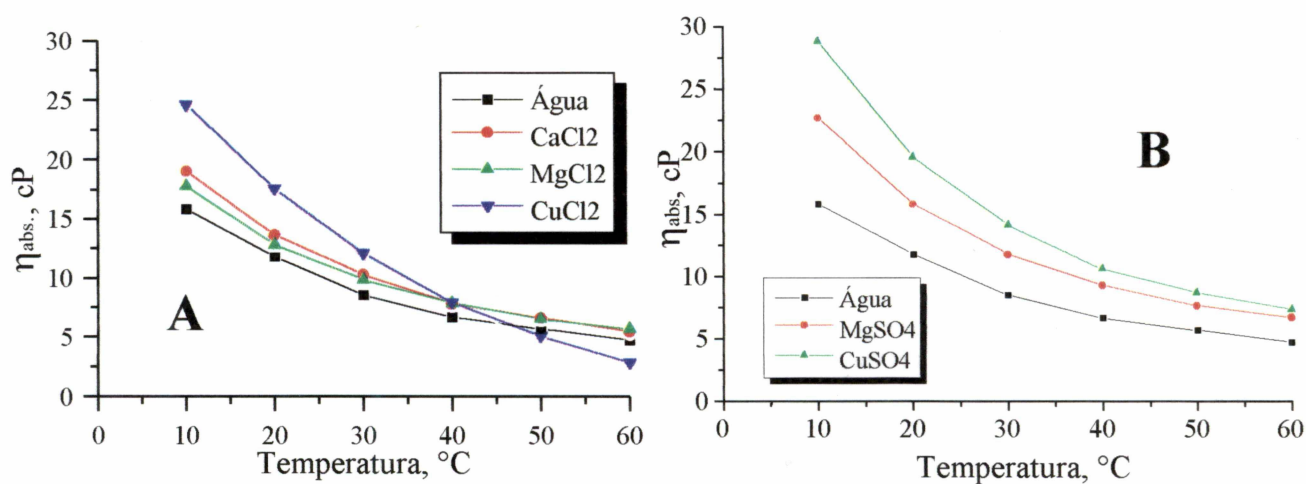


FIGURA 29: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS SOBRE A VISCOSIDADE ABSOLUTA DA GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*. As análises foram realizadas com a galactomanana na concentração de 4 g/L, utilizando como solvente: cloretos (29A) e sulfatos (29B) de cálcio, magnésio e cobre na concentração de 0,1 mol/L ambos em comparação com a água destilada, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cilindro coaxial: SC4-18.

Para os sais de cloreto bivalentes (figura 29 A) ocorre um pequeno aumento da viscosidade em relação ao polímero solubilizado em água destilada, neste caso a concentração de íons cloreto é o dobro em relação àquela dos sais de íons monovalentes (figura 28A) e, devido a este fato, o ânion cloreto pode conferir um poder desidratante significativo. A interação de íons cálcio/polissacarídeo é mais efetiva até 30°C do que com os íons magnésio, provavelmente devido a uma melhor estabilização da conformação do polímero em presença de cálcio até essa temperatura.

O cloreto de cobre apresenta o aumento na viscosidade absoluta de aproximadamente 60% em relação ao polímero solubilizado em água destilada em temperaturas inferiores a 40°C. Sabe-se que o cobre é um metal de transição e tem a capacidade de formar complexos, onde neste caso ele complexa com as hidroxilas vicinais livres das unidades de manose e galactose (MATHESON, 1990). Em temperaturas superiores a 40°C o efeito é contrário, ele produz a diminuição da viscosidade da solução polimérica, pois provavelmente em temperaturas altas a energia cinética é suficiente para desfazer a conformação enovelada ao acaso e, conseqüentemente, não tem como estabelecer a ligação cruzada em arranjo octaédrico de base quadrada entre os íons e as respectivas hidroxilas das unidades monoméricas.

No caso dos sais de sulfato (figura 29B) o aumento da viscosidade absoluta das soluções poliméricas nestes solventes em relação ao polímero solubilizado em água destilada é mais significativo. Assim o sulfato de magnésio resulta num aumento de viscosidade de aproximadamente 50% em relação ao polímero solubilizado em água destilada na temperatura de 20°C, este aumento pode ser sugerido como causado pela desidratação do polímero em presença de íons sulfato. O sulfato de cobre apresenta um aumento na viscosidade absoluta da solução polimérica de aproximadamente 90% em relação ao polímero solubilizado em água destilada. Neste caso além da complexação do cobre com a galactomanana há o fator de

desidratação causado pelo íon sulfato que, atuando na aproximação das moléculas e, conseqüentemente, gerando maior aproximação intercadeia e melhor complexação, também, pode contribuir para o aumento na viscosidade da solução polimérica quando comparada à viscosidade da mesma em água destilada.

A complexação do cobre com a galactomanana não foi observada no sistema diluído, provavelmente, devido a baixa concentração de polissacarídeos não proporcionar disposição espacial adequada intercadeias nas condições de análise, que promovesse a complexação do íon cobre com as hidroxilas livres da galactomanana.

Disso se conclui que, deve existir uma concentração ideal entre o polissacarídeo e os íons cobre, para a complexação, essa observação é importante de ser conhecida uma vez que esse íon pode ser utilizado em reações de purificação, através da precipitação de galactomananas. MERCE *et al.* (1998), trabalhando com a análise de equilíbrio químico entre solução de galactomanana de *Cassia fastuosa* e íons cobre estabeleceram que o valor do Log de K é bastante alto (15 unidades, para a espécie ML e 8 unidades, para MHL), demonstrando além do número de unidades, que o pH pode interferir também na complexação e na forma das espécies.

Também faz-se a observação de que nada tendo relatado na literatura sobre a interferência de íons divalentes, estudos futuros desses sobre essa galactomanana merecem ser aprofundados.

4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA XANTANA COMERCIAL EM SOLUÇÃO

Devido a presença de grupamentos carregados a xantana apresenta-se como um polieletrólito. Quando dissolvida em solventes polares, como a água, os polieletrólitos se

dissociam em macroíons polivalentes e íons de baixa massa molecular de sinal oposto, os contra-íons. Estes compostos apresentam propriedades relacionadas com a sua estrutura macromolecular bem como a sua natureza eletrolítica. Portanto, é necessário diferenciar as soluções de polieletrólito com e sem sal externo, pois a adição de um grande excesso de sal leva a redução dos efeitos de carga específica e até certo grau a recuperação das propriedades da macromolécula neutra (MILAS, 1991).

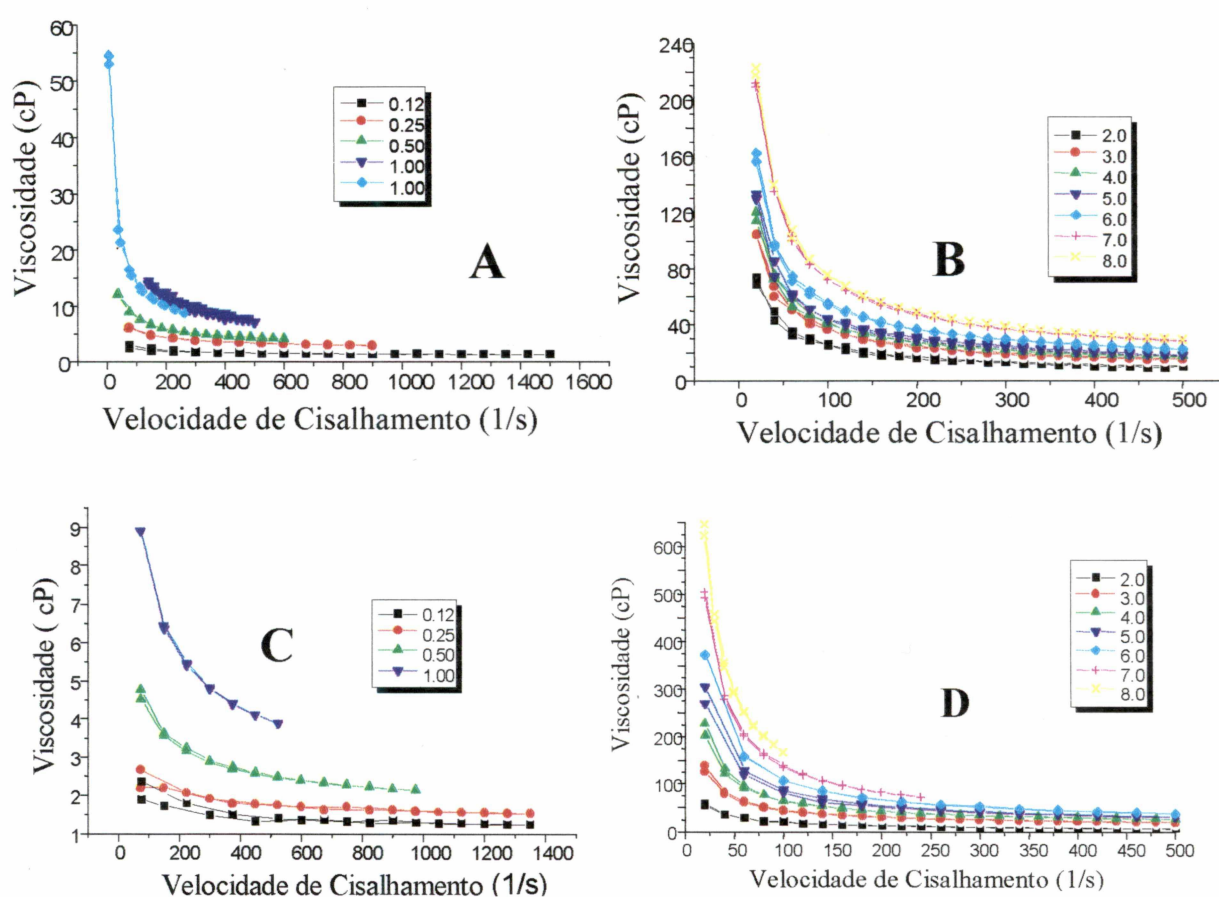


FIGURA 30: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO (VELOCIDADE DE CISALHAMENTO X VISCOSIDADE) PARA A XANTANA. As análises foram realizadas em água destilada (28 A e 28B) e NaCl 0,1 mol/L (28C e 28D) nas concentrações de 0,125 a 8,0 g/L, à temperatura de 20°C, em reômetro BROOKFIELD/LVDV-III, cone plano: CP40 e CP52.

Em nosso trabalho a xantana comercial utilizada para o estudo de interação com a galactomanana de *Cassia fastuosa* foi adquirida da RHODIA. As medidas de viscosidade foram realizadas com as amostras dissolvidas em solução de NaCl 0,1 mol/L e água destilada a 20°C, a viscosidade absoluta da solução de NaCl foi de 0,99 cP e da água destilada foi igual a 0,98 cP, com os valores de viscosidade absoluta das soluções poliméricas obtidos no patamar Newtoniano. Estes valores foram utilizados para todos os cálculos de viscosidade relativa, específica e reduzida a 20°C, utilizados neste trabalho. A tabela 5 mostra os valores de viscosidade específica para a xantana dissolvida em água destilada e NaCl 0,1 mol/L.

TABELA 5: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA XANTANA DISSOLVIDA EM ÁGUA DESTILADA E NaCl 0,1 mol/L.

Concentração	Viscosidade Específica	
	H₂O destilada	NaCl 0,1 M
0,3	1,408	0,586
0,6	3,367	1,286
0,75	4,398	1,557
0,8	4,840	1,772
0,9	5,908	2,344
1,2	8,937	3,732
1,6	9,937	5,039
2,0	10,075	6,709
2,4	11,532	8,630
3,2	14,043	12,662
4,0	14,448	17,700
5,0	15,390	23,240
6,0	18,942	29,502
7,0	25,977	64,652
8,0	26,961	159,00

Como esperado para um polieletrólito o comportamento viscosimétrico da xantana em água destilada tem a influência da estrutura combinada com a natureza eletrolítica desta macromolécula. Ou seja, não se encontra uma dependência da viscosidade típica em função da concentração de polímero, uma vez que os efeito de mútua exclusão para polieletrólitos se contrapõe ao efeito da concentração na influência da viscosidade. Pode se observar pelos resultados apresentados na tabela 5 que nas soluções de xantana preparadas em água destilada, em concentrações maiores se obtém valores de viscosidade específica menores, provavelmente devido ao efeito de repulsão entre cargas de mesmo sinal de duas cadeias de xantana. Sabe-se que em soluções mais concentradas as moléculas se encontram bem próximas e interagem umas com as outras, já em concentrações menores, onde teoricamente as moléculas não interagem umas com as outras, observa-se o efeito contrário, ou seja, um aumento na viscosidade provavelmente devido ao efeito de expansão do volume hidrodinâmico de cadeias isoladas de xantana. Em água destilada, a molécula de xantana se apresenta completamente estendida (MORRIS, 1983), devido a repulsão eletrostática entre seus grupamentos iônicos. A conformação desordenada assumida, sob estas condições, resulta no aumento de viscosidade da solução, onde a introdução de eletrólitos à solução do polissacarídeo aniônico causou a redução da repulsão eletrostática e, conseqüentemente, do volume hidrodinâmico ocupado pela molécula. Isto normalmente acarreta a diminuição de viscosidade da solução. Em NaCl, na concentração de 0,1 mol/L, é provável que o efeito de cargas específicas seja atenuado e que a análise das propriedades viscosimétricas da xantana envolva as medidas de comportamento mais próximas da macromolécula neutra, pois nesse caso é possível observar-se nitidamente a influência da concentração de polímero na viscosidade, onde quanto maior a concentração de polímero tanto maior é a viscosidade resultante. Deste modo, verificou-se que é aconselhável a caracterização das propriedades reológicas da xantana, como a determinação

da sua viscosidade intrínseca e concentrações críticas e que, os ensaios sejam realizados, em sistema com a adição de sal externo.

Assim a determinação da viscosidade intrínseca da xantana foi realizada a temperatura de 20°C utilizando-se como solvente água destilada e solução de NaCl na concentração de 0,1 mol/L. A sua representação gráfica está na figura 31, onde os valores obtidos foram de aproximadamente 3546 e 1451 mL/g, respectivamente, reforçando o comportamento típico de polieletrólito, onde a molécula tem um volume hidrodinâmico menor na presença de sal (NaCl).

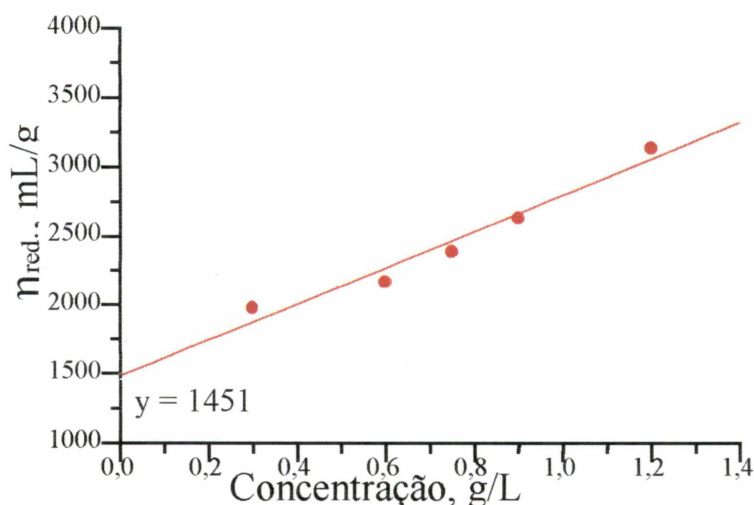


FIGURA 31: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DA XANTANA EM NaCl 0,1 MOL/L (29B).

Conforme mencionado anteriormente, a concentração crítica (c^*) de uma solução polimérica é a concentração a partir da qual os entrelaçamentos moleculares passam a ser significativos. Para maioria dos polímeros considera-se que a concentração crítica seja inversamente proporcional ao volume efetivo das moléculas em solução (YING & CHU,

1987). No caso da goma xantana são admitidos valores de concentração crítica (c^*) entre 0,77 e 1,5 mL/g (MILAS & RINAUDO, 1986; YING & CHU, 1987).

A figura 32 mostra a determinação gráfica das concentrações críticas, c^* e c^{**} , para a goma xantana em NaCl 0,1 mol/L, e os valores obtidos são de aproximadamente 1,6 e 6,0 g/L, respectivamente, confirmando para o regime diluído o valor encontrado na literatura.

Na literatura os valores de c^* da goma em solução salina são normalmente superiores àqueles da xantana em água destilada, pois a molécula em presença de polieletrólitos assume conformação ordenada, ou seja, menor volume hidrodinâmico (YING & CHU, 1987).

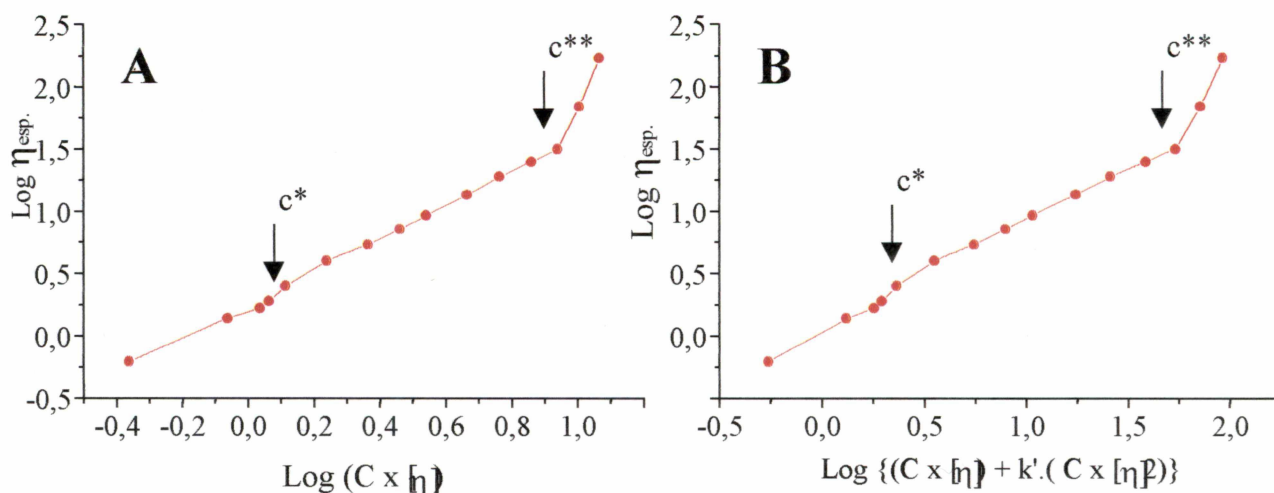


FIGURA 32: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES CRÍTICAS, c^* E c^{} , PARA A GOMA XANTANA EM NaCl 0,1 MOL/L, PELO MÉTODO CONVENCIONAL (30A) E UTILIZANDO A FÓRMULA DE HUGGINS (30B).**

Comumente no processo de produção desse polímero, a nível industrial, o caldo bacteriano é submetido a tratamento térmico (LAWRENCE, 1976). Um dos objetivos deste tratamento é a obtenção do polissacarídeo em sua conformação desnaturada. Conforme mencionado anteriormente, a viscosidade da xantana em conformação desnaturada é maior,

quando comparada à de sua forma ordenada, a forma nativa. Logo, a xantana dissolvida em água destilada a temperatura ambiente deveria se apresentar sob a forma ordenada desnaturada, e o aquecimento dessa solução a 80°C e seu subsequente resfriamento, não devem alterar a viscosidade da solução.

Comparando os resultados de medidas viscosimétricas da goma xantana comercial dissolvida diretamente em água destilada, antes e após o aquecimento da solução a 80°C, observou-se que não há alteração nos valores de viscosidade. Isto sugere que o tratamento térmico foi efetivo para promover a transição conformacional da goma, ou seja, para a passagem nativa → desordenada → desnaturada. Ou então, que mesmo a temperatura de 80°C não foi suficiente para promover a desnaturação da xantana, o que é pouco provável, uma vez que os valores reportados de temperatura de transição da xantana em água destilada são comumente inferiores a 80°C.

Sugere-se, portanto, que a goma xantana de fonte comercial utilizada nesse estudo, foi recuperada sob a forma ordenada desnaturada e, conseqüentemente, não haverá necessidade de qualquer tratamento térmico adicional para que se obtenha a xantana na sua forma desnaturada. No entanto, este parâmetro (aquecimento prévio da xantana a 80°C) ainda deve ser mantido até que se confirme, em experimentos posteriores, esta hipótese.

5. INTERAÇÕES ENTRE XANTANA E GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa*

O efeito sinérgico produzido pela mistura das goma xantana e alfarrobo, uma galactomanana com baixos teores de grupos D-galactose, é observado através da geleificação da solução mistura (DEA & MORRISON, 1975; McCLEARY, 1981; ZHAN *et al.*, 1993). Em presença de eletrólitos, a pesquisa sobre a interação sinérgica entre a goma xantana e galactomananas de baixos teores em grupos D-galactose demonstrou que a geleificação ocorre

somente após a solução mistura ter sido aquecida, a temperaturas superiores a temperatura de transição conformacional da xantana, e resfriada (CAIRNS *et al.*, 1986; CAIRNS *et al.*, 1987; MANNION *et al.*, 1992; ZHAN *et al.*, 1993; LUNDIN & HERMANSON, 1995).

Com objetivo de estudar o possível efeito sinérgico entre a xantana e a galactomanana de *Cassia fastuosa*, que corresponde a um polímero com baixo teor de unidades de D-galactose (3,5:1), foram realizadas as medidas de viscosidade de misturas de galactomanana/xantana em diferentes proporções com as concentrações finais fixas no regime diluído (1,5 g/L) e semi-diluído (4 g/L), que foi observado para a galactomanana., utilizando-se ou não do artifício pré-aquecimento da xantana que, em muitos casos, parece favorecer a gelificação destas misturas. E, também para que, se confirme a teoria de que a xantana comercial utilizada em questão apresenta-se na sua forma desordenada em solução aquosa, mesmo a temperatura ambiente.

As medidas de viscosidade específica da galactomanana, xantana e soluções mistura (galactomanana/xantana) em diferentes proporções na concentração total de 1,5 g/L em água destilada, à temperatura de 20°C, com e sem aquecimento prévio da xantana estão representados na tabela 6 e são melhor visualizados na figura 33, onde observa-se que a interação sinérgica se faz presente em todas as proporções analisadas com a xantana pré-aquecida ou não, indicando que o pré-aquecimento da xantana não é um fator essencial para que ocorra a sinergia. Ainda pode-se observar que, a viscosidade específica não varia grandemente, em relação a proporção de xantana, mas, por outro lado, a interação sinérgica é maior para as misturas onde o conteúdo de galactomanana é predominante. Em relação ao pré-aquecimento da xantana observa-se que nas proporções de galactomanana/xantana de 8:2 e 6:4 esse fator aquecimento não tem qualquer influência sobre a interação, uma vez que os valores de viscosidade específica encontrados são muito parecidos. A partir da proporção

galactomanana/xantana 1:1 parece haver uma pequena influência do pré aquecimento da xantana, que favoreceria uma melhor interação, mas em uma pequena proporção. No entanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado futuramente para confirmar se estas diferenças são realmente significativas.

TABELA 6: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO DE 1,5 g/L EM ÁGUA DESTILADA.

% de galactomanana	% de xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ galactomanana	$\eta_{\text{esp.}}$ xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ valor teórico	$\eta_{\text{esp.}}$ sem aquecimento *	$\eta_{\text{esp.}}$ com aquecimento **
80	20	1,829	1,408	3,237	10.58	10.79
60	40	1,245	3,367	4,632	10.84	10.89
50	50	0,996	4,398	5,394	10.84	11.70
40	60	0,758	5,908	6,776	10.63	12.59
20	80	0,380	8,937	9,317	11.50	13.18

* misturas realizadas com a xantana a temperatura ambiente

** misturas realizadas com aquecimento prévio da xantana a 80°C

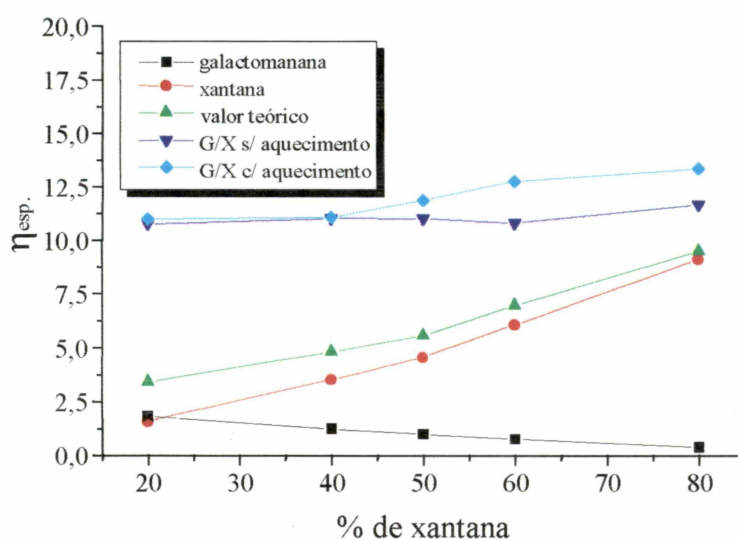


FIGURA 33: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 1,5 g/L EM ÁGUA DESTILADA.

As medidas de viscosidade específica para as misturas de galactomanana/xantana na concentração final de 4,0 g/L em diferentes proporções estão representadas na tabela 7.

TABELA 7: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4,0 g/L EM ÁGUA DESTILADA.

% de galactomanana	% de xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ galactomanana	$\eta_{\text{esp.}}$ xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ Valor teórico esperado	$\eta_{\text{esp.}}$ sem aquecimento *	$\eta_{\text{esp.}}$ com aquecimento **
80	20	7,849	4,840	12,689	25.47	24.51
60	40	4,380	9,357	13,737	27.68	29.39
50	50	3,237	10,075	13,312	27.37	26.08
40	60	2,189	11,532	13,721	25.42	27.25
20	80	1,128	14,043	15,171	21.05	25.01

* misturas realizadas com a xantana a temperatura ambiente

** misturas realizadas com aquecimento prévio da xantana a 80°C

Os resultados da tabela 7 estão plotados no gráfico da figura 34, onde pode-se observar o efeito sinérgico em todas as proporções de galactomanana/xantana da mesma maneira que ocorre para o sistema diluído (1,5 g/L). A viscosidade específica nesse caso também não apresenta grandes variações com a proporção de xantana, mas também parece haver um aumento do efeito sinérgico com o aumento da percentagem de galactomanana na mistura. Com relação ao pré aquecimento da xantana, esse parece não ser fator significativo no mecanismo de interação, uma vez que os valores encontrados para as misturas com e sem o pré-aquecimento não apresentam grandes discrepâncias. No entanto, como foi considerado para concentração em regime diluído, estudos mais detalhados envolvendo polarimetria e análises térmicas devem ser realizados para elucidar o mecanismo de gelificação onde poderia

se chegar a resultados mais conclusivos a respeito da influência do pré-aquecimento da xantana no mecanismo de geleificação.

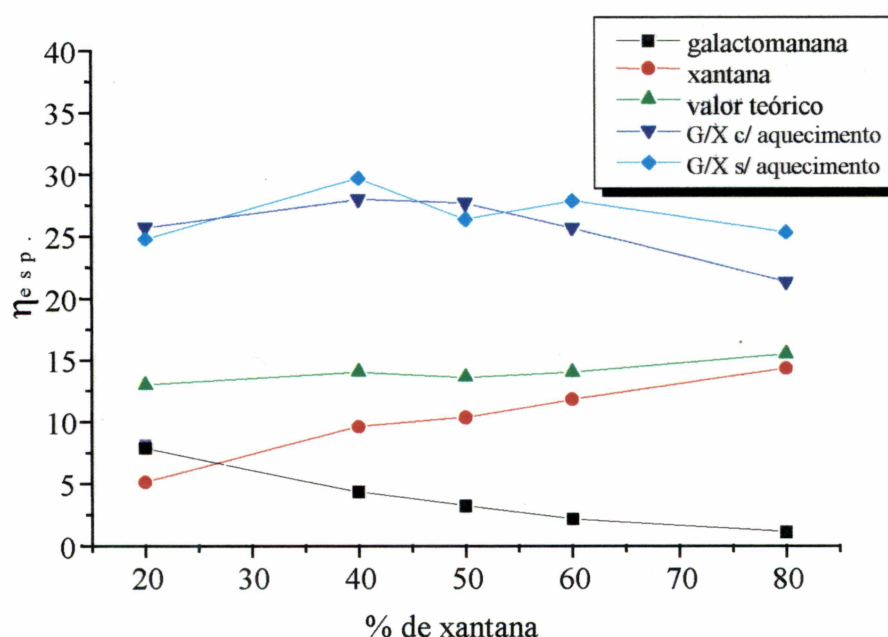


FIGURA 34: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4.0 G/L EM ÁGUA DESTILADA.

Na literatura está descrito que a capacidade de gelificação de misturas de xantana-alfarrobo não está associada a presença de um composto que diminua a hidratação das moléculas (DEA *et al.*, 1977). No entanto, a maioria dos trabalhos reporta a interação de galactomanana/xantana na presença de um eletrólito, comumente cloreto de sódio ou potássio.

Com o objetivo de verificar se este é um fator importante na interação entre a xantana e a galactomanana de *Cassia fastuosa*, o estudo anterior em relação a influência do percentual de xantana na viscosidade da mistura foi realizado com misturas de galactomanana e xantana na presença de NaCl 0,1 mol/L. As tabelas 8 e 9 apresentam os resultados alcançados com as misturas de galactomanana/xantana de concentrações finais iguais a 1,5 e 4,0 g/L, respectivamente.

TABELA 8: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 1,5 g/L EM NaCl 0,1 mol/L.

% de galactomanana	% de xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ galactomanana	$\eta_{\text{esp.}}$ xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ Valor teórico esperado	$\eta_{\text{esp.}}$ sem aquecimento *	$\eta_{\text{esp.}}$ com aquecimento **
80	20	1,680	0,586	2,266	4.20	4.70
60	40	1,131	1,286	2,417	5.95	5.97
50	50	0,949	1,557	2,506	6.70	6.62
40	60	0,686	2,344	3,030	6.50	6.73
20	80	0,313	3,732	4,045	5.95	6.08

* misturas realizadas com a xantana a temperatura ambiente

** misturas realizadas com aquecimento prévio da xantana a 80°C

TABELA 9: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4,0 g/L EM NaCl 0,1 mol/L.

% de galactomanana	% de xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ galactomanana	$\eta_{\text{esp.}}$ xantana	$\eta_{\text{esp.}}$ Valor teórico esperado	$\eta_{\text{esp.}}$ sem aquecimento *	$\eta_{\text{esp.}}$ com aquecimento **
80	20	7,593	1,772	9,365	15.33	18.31
60	40	4,205	5,039	9,244	21.87	21.71
50	50	3,061	6,709	9,770	23.44	19.32
40	60	2,036	8,630	10,666	23.56	19.68
20	80	1,079	12,662	13,741	20.17	20.00

* misturas realizadas com a xantana a temperatura ambiente

** misturas realizadas com aquecimento prévio da xantana a 80°C

Para as misturas de galactomanana/xantana na presença de NaCl 0,1 M o efeito sinérgico também é observado para todas as misturas, mas em menor proporção comparada a viscosidade específica para as mesmas misturas na ausência do eletrólito. Também, nesse caso,

o efeito pré-aquecimento não parece ser um fator muito importante no favorecimento da sinergia.

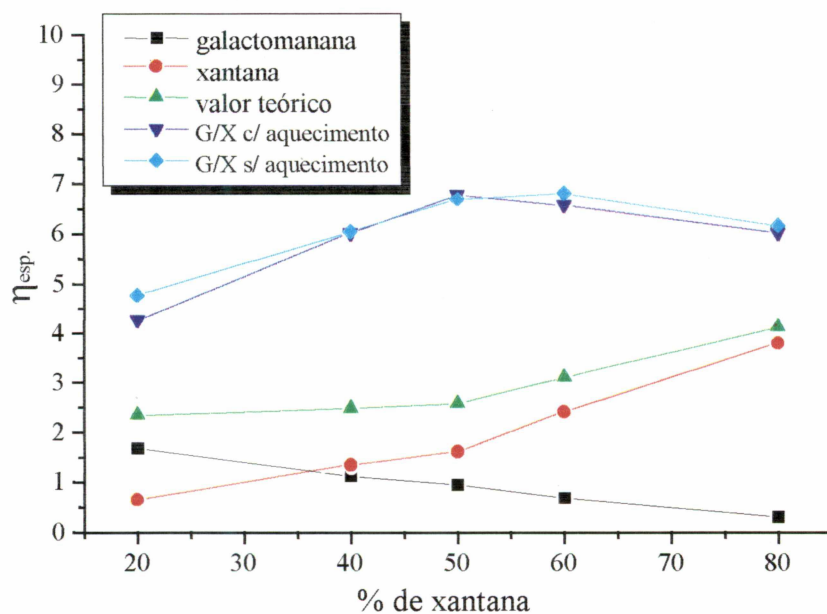


FIGURA 35: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 1,5 g/L EM NaCl 0,1 MOL/L.

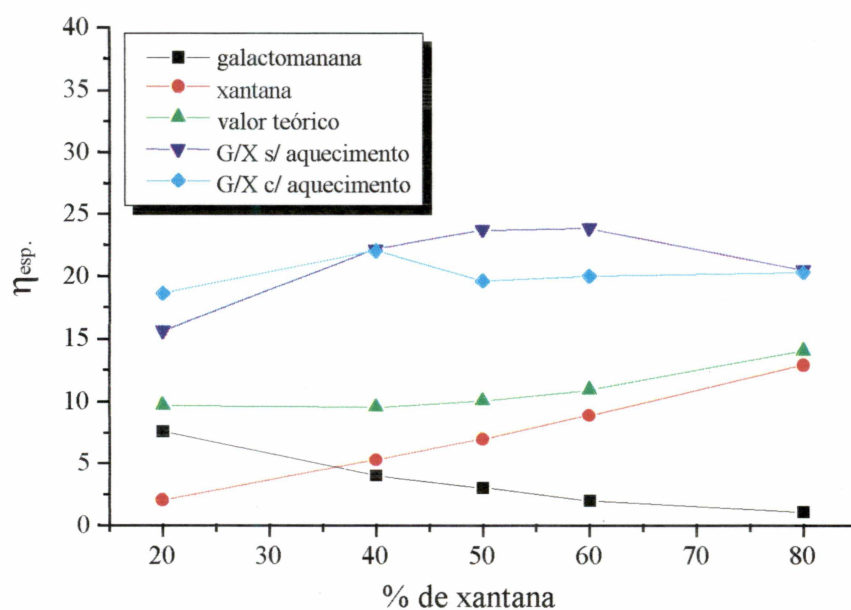


FIGURA 36: VISCOSIDADE ESPECÍFICA PARA AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4,0 g/L EM NaCl 0,1 MOL/L.

Através das figuras 35 e 36, pode ser verificado que o efeito sinérgico produzido pela misturas das gomas é bem mais expressivo nas soluções em água destilada (figuras 31 e 32), onde, sugere-se que a goma xantana se apresenta sob conformação desordenada. A viscosidade das misturas galactomanana/xantana em presença de solução 0,1 mol/L de NaCl parece ser proporcional a concentração de goma xantana na composição, assim como nas misturas em água destilada.

Tendo como base os valores de viscosidade específica para as misturas de diferentes proporções de galactomanana/xantana nas concentrações de 1,5 e 4,0 g/L dissolvidos em água destilada e solução de NaCl 0,1 mol/L, comprova-se uma vez mais que o efeito sinérgico decorrente da mistura de galactomanana e xantana, a 20°C, é mais expressivo na ausência de eletrólitos. Em água destilada, a molécula de xantana se apresenta sob a conformação desordenada, onde as cadeias laterais não mais envolvem o esqueleto polimérico. Sob essas condições, a semelhança estrutural existente entre as unidades de glucose e manose, e o baixo impedimento estérico para a associação desses açúcares, poderiam favorecer a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias principais de xantana e galactomanana (CHETHAM & MASHIMBA, 1988; McCLEARY, 1979; CAIRNS *et al.*, 1986; CAIRNS *et al.*, 1987) Assim, os resultados obtidos em nosso estudo estão em acordo com a suposição levantada pela literatura.

Ainda em relação a molécula de xantana em conformação desordenada, é importante relembrar que o esqueleto polimérico da goma é rígido, mesmo em água destilada. Isso contribui para que a interação se passe melhor entre as cadeias principais dos dois polissacarídeos.

Em polissacarídeos, as associações intermoleculares não covalentes passam a ser estáveis somente a partir do envolvimento de um determinado tamanho de cadeia,

normalmente em torno de 20 unidades monoméricas (POWER, 1979). Estudos sobre a cinética da transição conformacional ordenada→desordenada da goma xantana revelam que uma mesma molécula desse polímero pode apresentar regiões em hélice e não ordenadas, em equilíbrio entre si (GOODALL & NORTON, 1987). Tendo em vista esses dois aspectos, o efeito sinérgico observado no sistema xantana/galactomanana de *Cassia fastuosa*, em solução de NaCl 0,1 mol/L sem aquecimento prévio da mistura, poderia ser explicado pela interação de segmentos não-ordenados da molécula de xantana com a galactomanana, como foi proposto no trabalho de CHETHAM & MASHIMBA (1988).

Entretanto, não pode ser afastada a hipótese de ocorrência de qualquer outro tipo de associação intermolecular nas soluções salinas de misturas de galactomanana de *Cassia fastuosa* e xantana, como já foi relatado em outros trabalhos (TAKO & NAKAMURA, 1985; McCLEARY, 1979).

Foi verificado na literatura, que a força e o ponto de fusão do gel xantana/alfarrobo aumentam em função da concentração total em polissacarídeos na mistura. Entretanto, a composição xantana/alfarrobo em que essas propriedades atingiram um máximo é ainda objeto de controvérsia. Alguns autores relatam que a força e o ponto de fusão do gel xantana/alfarrobo é relativamente independente da concentração em que cada um desses polissacarídeos se apresenta na mistura (DEA *et al.*, 1977; McCLEARY, 1979; KOVACS, 1973). No entanto, certos trabalhos mostram um máximo de interação em sistemas onde a goma de alfarrobo está em excesso (DEA & MORRISON, 1975), enquanto outros apresentaram valores máximos para as misturas onde a xantana se encontra em maior proporção (CUVELIER & LAUNAY, 1986). Esta discrepância poderia ser explicada pela utilização de amostras de alfarrobo de diferentes teores em D-galactose (CUVELIER & LAUNAY, 1986).

Levando-se em consideração o fator econômico, ou seja, maior substituição de xantana sem perda de propriedade reológica, a mistura escolhida para as investigações subseqüentes foi a de proporção galactomanana/xantana 1:1.

6. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE AS MISTURAS DE GALACTOMANANA/XANTANA 1:1

Com a finalidade de se obter informações a respeito do efeito da temperatura sobre a interação da xantana e galactomanana em questão, determinações viscosimétricas das soluções mistura na proporção de 1:1, em água destilada no regime semi-diluído (4,0 g/L), foram realizadas no intervalo de 20° a 60°C. Os resultados se encontram representados na tabela 10 e plotados na figura 37.

TABELA 10: VISCOSIDADE ABSOLUTA PARA A MISTURA DE GALACTOMANANA/XANTANA 1:1 NA CONCENTRAÇÃO DE 4,0 g/L EM ÁGUA DESTILADA.

Temperatura °C	Galactomanana $\eta_{abs.}$	Xantana $\eta_{abs.}$	Valor teórico esperado	$\eta_{abs.}$ sem aquecimento	$\eta_{abs.}$ com aquecimento
20	4,152	10,854	15,006	27,916	26,647
30	3,957	10,871	14,828	17,710	18,784
40	3,222	10,731	13,953	13,909	15,045
50	2,661	10,613	13,274	13,468	14,547
60	2,426	10,601	13,027	12,479	14,446

Com esses valores observa-se que a interação sinérgica se faz presente na mistura em questão até aproximadamente 30°C, a partir dessa temperatura esse efeito deixa de existir. Lembre-se que na mistura tem-se dois polímeros, um a galactomanana, cujo perfil gráfico da figura 37A mostra não ser um polímero termoestável e outro a xantana que o é. Presume-se

que a interação conformacional da mistura mais favorável se dá a 20°C e a partir daí a viscosidade diminui, mantendo-se todavia sem alteração mesmo sob a variação de temperatura, o que permite sugerir que é a xantana o polímero termoestabilizador da viscosidade desse sistema, mesmo que sem interação. A partir dessa temperatura a energia cinética média das moléculas é muito maior que a força de interação entre as cadeias da mistura, e a interação sinérgica deixa de existir.

Análises térmicas tipo DCS, futuramente, poderão melhor explicar esses comportamentos

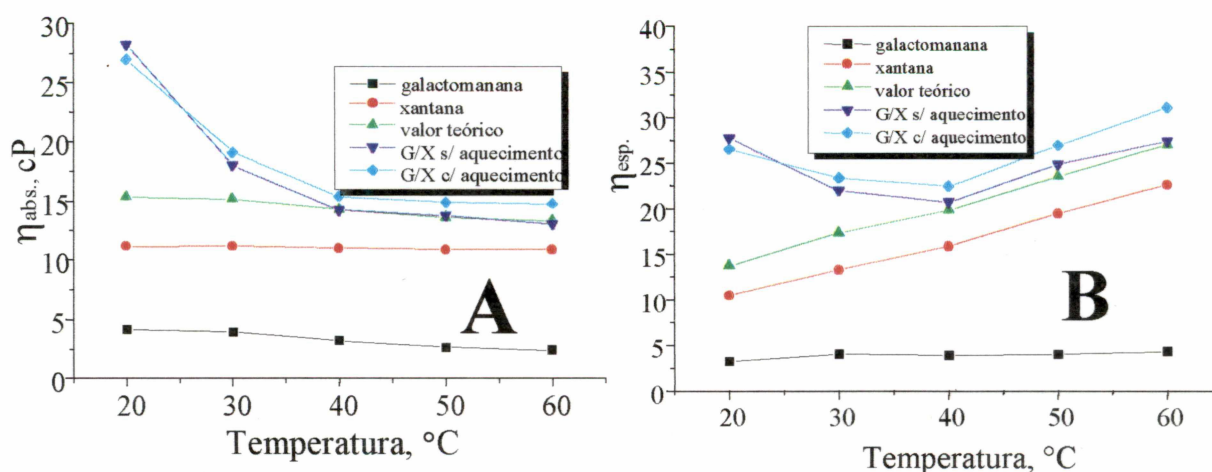


FIGURA 37: VISCOSIDADE ABSOLUTA (33A) E ESPECÍFICA (33B) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A GALACTOMANANA A 2,0 g/L, XANTANA 2,0 g/L E MISTURAS (1:1) NA CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4,0 g/L EM ÁGUA DESTILADA.

7. DETERMINAÇÃO DA REGIÃO DE COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO LINEAR.

Antes da realização das análises reológicas em regime oscilatório foi realizada a determinação da região de comportamento linear das amostras em toda a faixa de frequência de oscilação a ser investigada (0,01 a 10 Hz).

No reograma, a região de deformação onde os valores de G' e G'' permaneceram constantes, apesar do aumento da tensão de cisalhamento corresponde a região de comportamento linear.

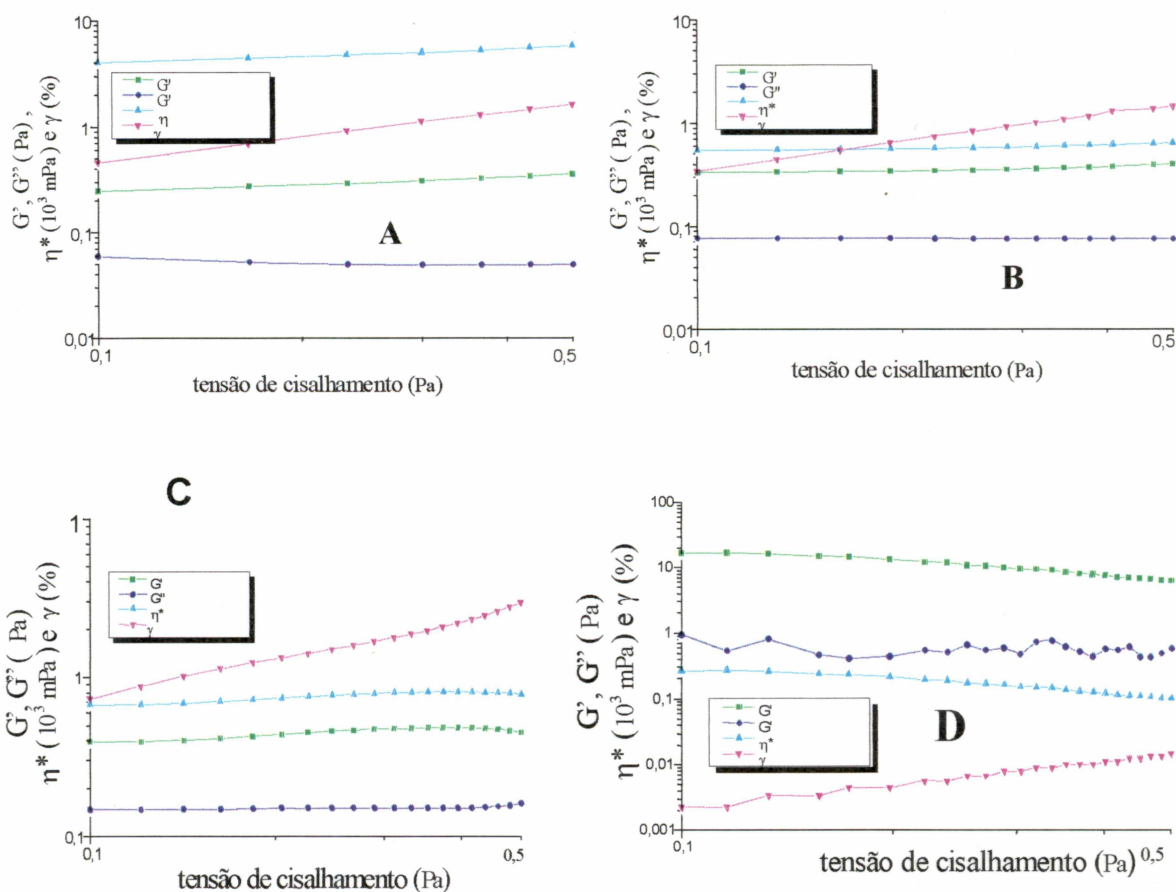


FIGURA 38: DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE LINEARIDADE DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO PARA A MISTURA GALACTOMANANA/XANTANA A 1,5 G/L, ONDE A CORRESPONDE A FREQUÊNCIA DE 0,01 HZ, B A 0,1 HZ, C A 1 E D A 10 HZ.

Tendo se verificado em sistema de análise com frequência fixa, que a 20°C as interações eram melhores na ausência de eletrólito, a água foi então considerada o melhor solvente para o sistema também com frequência variável. A figura 38 mostra a dependência de G' , G'' , viscosidade dinâmica e deformação em função da tensão de cisalhamento para a

mistura galactomanana/xantana (1:1) na concentração de 1,5 g/L. Nesse perfil pode-se observar o comportamento linear de viscoelasticidade na faixa de tensão de cisalhamento de 0,1 a 0,5 Pa para todas as frequências testadas, portando qualquer valor entre 0,1 e 0,5 Pa pode ser selecionado para a realização das análises subseqüentes.

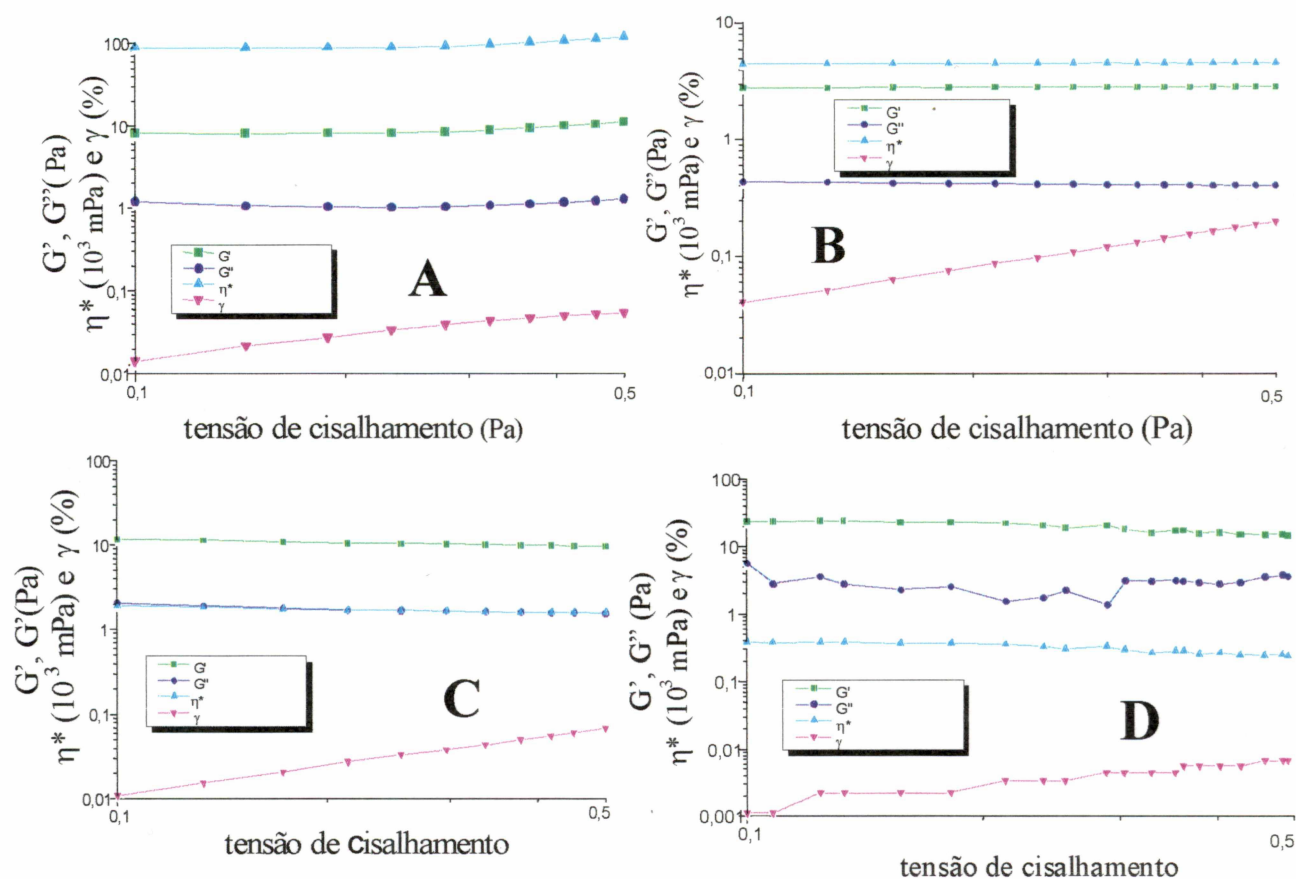


FIGURA 39: DETERMINAÇÃO DA FAIXA DE LINEARIDADE DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO PARA A MISTURA GALACTOMANANA/XANTANA A 4,0 G/L, ONDE A CORRESPONDE A FREQUÊNCIA DE 0,01 HZ, B A 0,1 HZ, C A 1 E D A 10 HZ.

A figura 39 mostra a dependência de G' , G'' , viscosidade dinâmica e deformação em função da tensão de cisalhamento para a mistura galactomanana/xantana (1:1) agora na concentração de 4,0 g/L, onde também pode se observar o comportamento linear de

viscoelasticidade na faixa de tensão de cisalhamento de 0,1 a 0,5 Pa para todas as frequências testadas. Portanto, em ambas as concentrações qualquer valor entre 0,1 e 0,5 Pa pode ser selecionado para a realização das análises subseqüentes.

O valor selecionado de tensão de cisalhamento para a realização dos experimentos subseqüentes foi de 0,2 Pa, onde para todas as amostras testadas, em toda a faixa de frequência estudada, a deformação não excede a 2%.

8. ANÁLISES REOLÓGICAS DAS MISTURAS DE GALACTOMANANA/ XANTANA EM SISTEMA DINÂMICO

Uma vez selecionada a tensão de cisalhamento foram realizadas as análises de variação de frequência para as soluções de galactomanana, xantana isoladas e misturas de galactomanana/xantana (1:1) com e sem aquecimento prévio, nas concentrações de 1,5 e 4,0 g/L em água destilada.

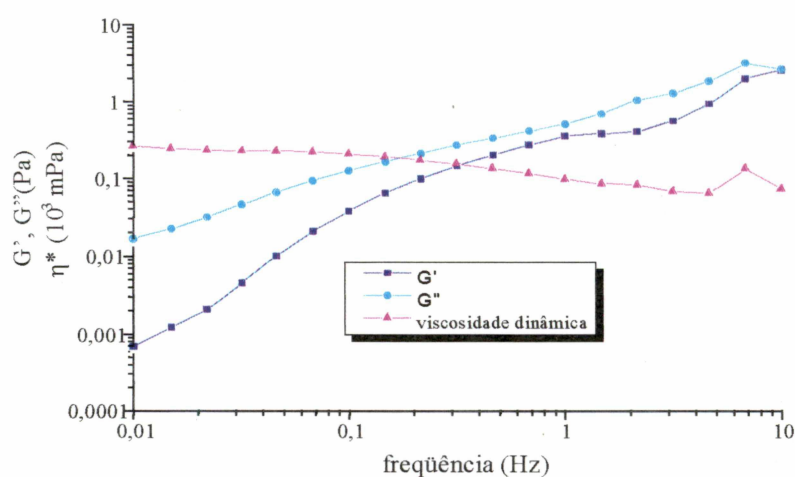


FIGURA 40: MÓDULO ELÁSTICO (G'), MÓDULO VISCOSO (G'') E VISCOSIDADE DINÂMICA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA A GALACTOMANANA DE *Cassia fastuosa* NA CONCENTRAÇÃO DE 4,0 g/L.

A figura 40 mostra a variação do módulo de elasticidade e viscosidade, G' e G'' , e viscosidade dinâmica para a galactomanana de *Cassia fastuosa* na concentração de 4,0 g/L em água destilada. Os resultados indicam um perfil típico de solução comparável ao resultado obtido para a mesma galactomanana na concentração de 1,5 g/L (dados não mostrados), com a diferença que os valores de G' e G'' para a solução mais concentrada são maiores quando comparados à solução diluída.

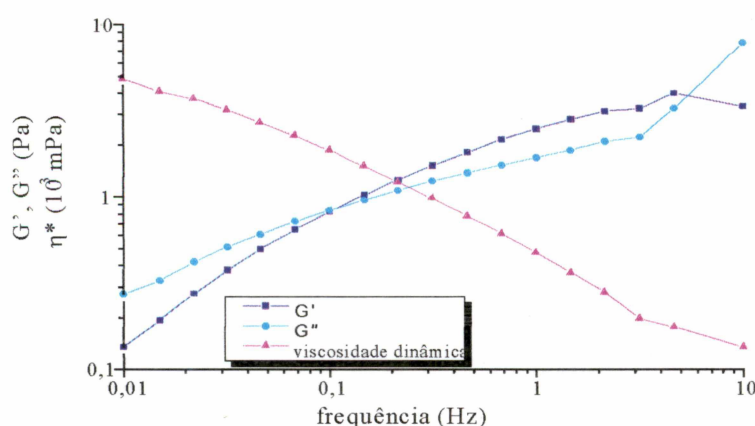


FIGURA 41: MÓDULO ELÁSTICO (G'), MÓDULO VISCOSO (G'') E VISCOSIDADE DINÂMICA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA A XANTANA NA CONCENTRAÇÃO DE 4,0 g/L.

A figura 41 mostra a variação do módulo de elasticidade e viscosidade, G' e G'' , e viscosidade dinâmica para a xantana na concentração de 4,0 g/L em água destilada. Os resultados indicam um perfil típico de gel fraco, onde G' é ligeiramente maior que G'' em baixas frequências, mas a medida que a frequência aumenta G'' aumenta mais expressivamente que G' até um ponto em que eles se tornam idênticos e que é denominado de ponto de gelificação. A partir daí G'' se torna maior que G' , ou seja, o efeito de junção das cadeias aparece, o que não ocorre na concentração de 1,5 g/L (figura 42), onde a mesma mostrou um comportamento típico de solução diluída.

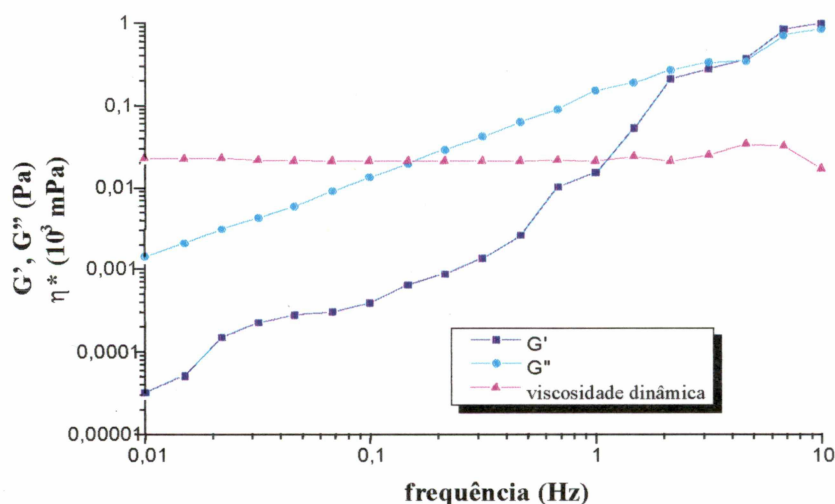


FIGURA 42: MÓDULO ELÁSTICO (G'), MÓDULO VISCOZO (G'') E VISCOSIDADE DINÂMICA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA A XANTANA NA CONCENTRAÇÃO DE 1,5 G/L.

Como já descrito na literatura tanto a xantana como a galactomanana isoladamente não são polissacarídeos geleificantes, mas suas misturas algumas vezes, sob condições específicas de temperatura, concentração e velocidade de cisalhamento, podem vir a produzir soluções com características de géis. Já foi observado anteriormente nesse trabalho que misturas desses polímeros na concentração final de 1,5 g/L produziam efeitos sinérgicos, que foi observado mesmo a uma frequência fixa de trabalho de 60 Hz, que é a especificação da BROOKFIELD. Para confirmar se esse efeitos correspondem a formação de gel verdadeiro, que é o que ocorre na maioria dos casos em que temos misturas de galactomanana e xantana, foi realizado então, o estudo de variação de frequência para essa mistura, em água destilada com e sem o pré-aquecimento da xantana a 80°C, cujos resultados estão apresentados nos perfis das figuras 43A e 43B.

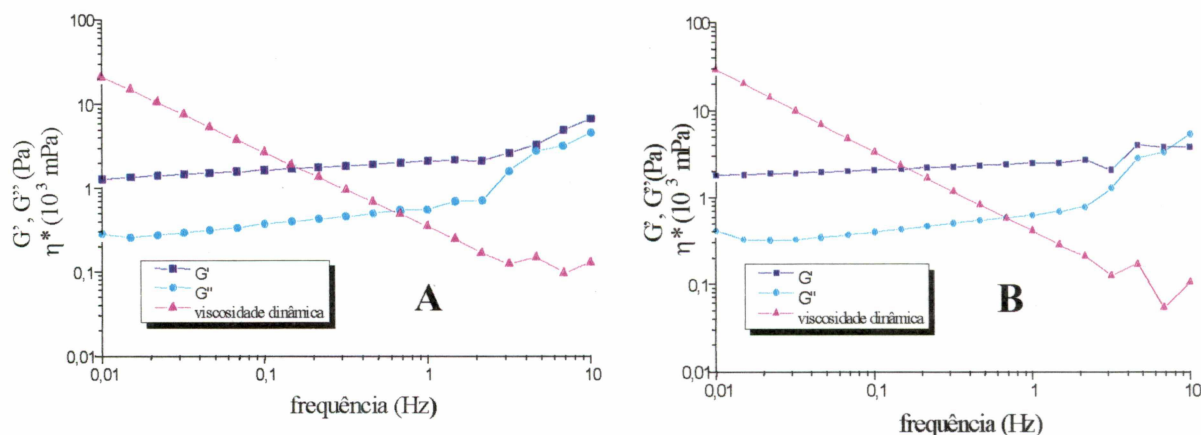


FIGURA 43: MÓDULO ELÁSTICO (G'), MÓDULO VISCOSO (G'') E VISCOSIDADE DINÂMICA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA A MISTURA GALACTOMANANA/XANTANA (1:1) SEM (39A) E COM O AQUECIMENTO PRÉVIO DA XANTANA (39B) NA CONCENTRAÇÃO DE 1,5 g/L.

De acordo com esses resultados, para G' , G'' e η^* , pode-se sugerir que as misturas de galactomanana/xantana (1:1), mesmo na concentração final de 1,5 g/L em água destilada, com e sem o aquecimento prévio da xantana a 80°C, são capazes resultar em um efeito sinérgico, uma vez que o módulo de elasticidade, G' , é maior que o módulo de viscosidade, G'' , para toda a faixa de frequência testada, em ambos os experimentos, o que caracteriza o comportamento de gel verdadeiro. Portanto, confirma-se a hipótese de que não há a necessidade do aquecimento prévio da xantana para que ocorra a gelificação, e as diferenças entre G' e G'' nas misturas com e sem o aquecimento não são significativas.

As figuras 44A e 44B mostram a variação do módulo de elasticidade (G') e viscosidade (G'') para as misturas de galactomanana/xantana (1:1) na concentração de 4,0 g/L em água destilada sem e com o aquecimento prévio da xantana, respectivamente.

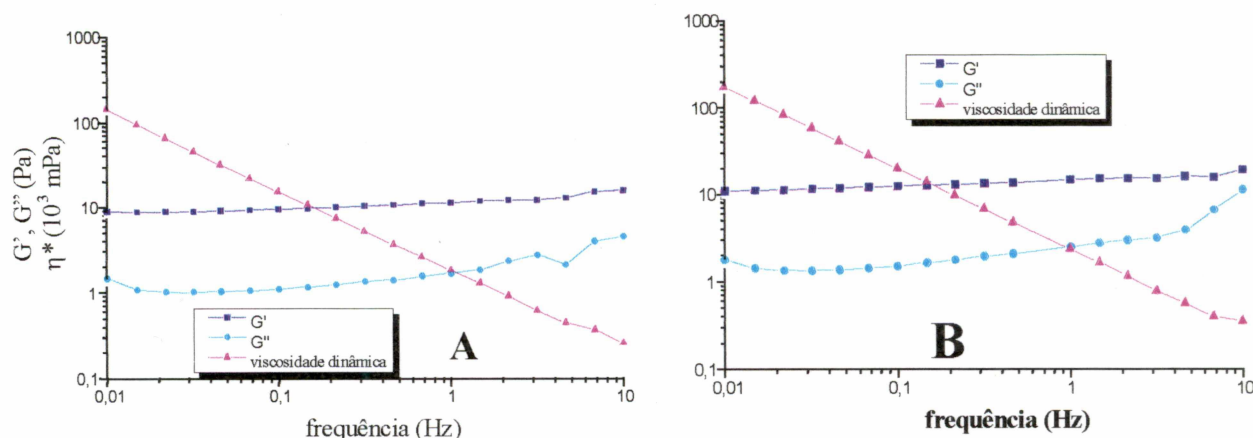


FIGURA 44: MÓDULO ELÁSTICO (G'), MÓDULO VISCOZO (G'') E VISCOSIDADE DINÂMICA (η^*) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA A MISTURA GALACTOMANANA/XANTANA (1:1) NA CONCENTRAÇÃO DE 4,0 g/L SEM (40A) E COM O AQUECIMENTO PRÉVIO DA XANTANA (40B).

Do mesmo modo que para concentração da mistura de 1,5 g/L, os perfis das figuras 44A e 44B mostram que o sistema galactomanana/xantana (1:1) na concentração final de 4,0 g/L em água destilada, com e sem o aquecimento prévio da xantana a 80°C, é capaz de formar gel verdadeiro. Portanto, mais uma vez verifica-se que não há a necessidade do aquecimento prévio da xantana para que ocorra a geleificação das mistura, e que as diferenças entre G' e G'' para as misturas com e sem o aquecimento não são significativas. Observando-se unicamente a diferença da força do gel entre os dois valores de concentração da mistura. Os valores de G' e G'' para a concentração de 4,0 g/L são semelhantes aos encontrados para o sistema alfarrobo-xantana a 5,0 g/L (LAPASIN & PRICL, 1995b), sendo o nosso, portando o primeiro sistema (4,0 g/L), 20% mais econômico em relação ao descrito na literatura.

9. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS MEDIDAS REOLÓGICAS EM SISTEMA DINÂMICO

Com a finalidade de observar o valor da temperatura na qual ocorre a geleificação (T_g) do sistema, foi realizado o estudo de influência de temperatura sobre os valores de G' , G'' e viscosidade dinâmica para a mistura xantana/galactomanana de *Cassia fastuosa* (1:1) na concentração de 4 g/L em água destilada. A faixa de variação de temperatura foi de 20 a 80°C, com a medida de frequência fixa de 1 Hz e tensão de cisalhamento fixa de 0,2 Pa.

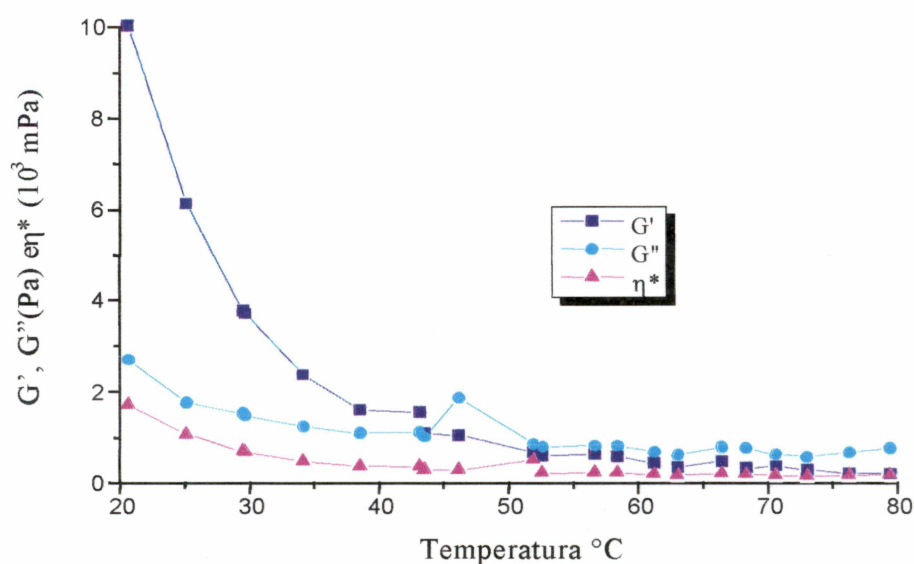


FIGURA 45: MÓDULO DE ELASTICIDADE, G'' , MÓDULO DE VISCOSIDADE, G' E VISCOSIDADE DINÂMICA, η^* , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A MISTURA GALACTOMANANA/XANTANA (1:1) A 4,0 g/L EM ÁGUA DESTILADA, A FREQUÊNCIA DE 1 HZ E TENSÃO DE CISALHAMENTO DE 0,2 Pa.

No reograma da figura 45 é mostrado que a temperatura de geleificação (T_g) é encontrada no cruzamento dos valores dos módulos elástico e viscoso, ou seja, quando $G' =$

G'' , e nesse experimento o valor encontrado está na faixa de 40-50°C para a mistura galactomanana/xantana (1:1) na concentração de 4,0 g/L, valor próximo aos reportados na literatura para misturas alfarrobo/xantana (ZHAN *et al.*, 1993; LUNDIN & HERMANSON, 1995). Concluindo-se, também, da análise comparativa das figuras 37 e 45, que a baixa frequência mesmo sob a ação da temperatura até 45°C um gel verdadeiro é encontrado. A partir desse valor de energia cinética há uma transição de fase, provavelmente originando uma mudança no estado físico.

V. CONCLUSÕES:

As análises reológicas permitiram observar que:

A viscosidade intrínseca de 1036 mL/g e 926 mL/g, respectivamente, em água destilada e solução de NaCl 0,1 mol/L, e os valores de K' próximos a 0,4 mostraram que os dois solventes são bons em meio diluído para essa galactomanana.

As concentrações críticas foram, respectivamente, 1,6 e 4,0 g/L para o sistema diluído e semi-diluído, com ou sem eletrólito.

O comportamento de fluxo é do tipo pseudoplástico, cujo perfil não é modificado pela temperatura ou presença de eletrólitos, e que a presença de íons em meio diluído sugere que esses podem atuar como desagregantes, e em semi-diluído como desidratantes.

As misturas com xantana apresentaram sinergia tanto à concentração final de 1,5 como a 4,0 g/L, com ou sem aquecimento prévio à 80°C, na presença ou não de NaCl, sugerindo que a xantana em solução pode estar na forma desordenada.

O ponto de melhor sinergia para manutenção da melhor estabilidade térmica é com 50% de cada um dos componentes, cujo perfil em sistema dinâmico mostrou que a taxa de deformação não excede a 2 %, em tensão de 0,2 Pa (0,01-10 Hz). Os valores de G' e G'' revelaram a formação de géis nas duas concentrações.

A mistura em sistema mais concentrado (4,0 g/L), comparada com a galactomanana de alfarrobo mostrou uma redução média de 20 % em massa de cada um dos componentes, sem perda de valores de viscoelasticidade, e ponto de gelificação em torno de 45°C.

- ABDULMOLA, N.A.; HEMBER, M.W.N.; RICHARDSON, R.K. & MORRIS, E.R. Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. **Carbohydr. Polym.**, v. 31, p. 65-78, 1996.
- ADAMS, G.A. Acid hydrolysis of weak linkages. **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 5, p. 21-31, 1965a.
- ADAMS, G.A. Complete acid hydrolysis. **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 5, p. 269-276, 1965b.
- ASPINAL, G.O. Chemical characterization and structure of determination of polysaccharides. In: **The polysaccharides**. New York: Academic Press Inc., v. 1, p. 35-131, 1987.
- BACIC, A.; HARRIS, P.J. & STONE, B.A. Structure and function of plant cell walls In: **The Biochemistry of Plant**. San Diego: Academic Press, v. 14, p. 297-358, 1988.
- BAINES, Z.V.; MORRIS, E.R. Flavor/taste perception in thickened system: the effect of guar gum above and below c^* . **Food hydrocolloids**, Eynsham, v. 1 (3), p. 197-295, 1987
- BAUER, W.H. & COLLINS, E.A. Thixotropy and dilatancy. In: **Rheology, Theory and Applications**. (Ed) RIECH, F.R. New York: Academic Press, p.423-459, 1967.
- BEZEMER, L.; KUIL, M.E. & LEYTE, J.C. The thermodynamic characteristics of the conformational transitions of native xanthan. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 263, p. 197-207, 1994.
- BLAKENEY, A.B.; HARRIS, P.J.; HENRY, R.J. & STONE, B.A. A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 113, p. 291-299, 1983.

- BRESOLIN, T.M.B.; SANDER, P.C.; REICHER, F.; SIERAKOWSKI, M.R.; RINAUDO, M. & GANTER, J.L.M.S. Binary polysaccharides gels: interaction between xanthan and galactomannans from Brazilian seeds. **Carbohydr. Polym.**, v. 33, p. 131-138, 1997.
- BRESOLIN, T.M.B. Propriedades físico-químicas de biopolímeros: xantana/galactomananas. Curitiba, 1998. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- BROWNSEY, G.J.; CAIRNS, P.; MILES, M.J. & MORRIS, V.J. Studies on the mechanism of gelation for xanthan-galactomannan and xanthan-glucomannan mixed gels. In: **Gums and Stabilizers for the food industry** (Ed) PHILLIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J. & WILLIAMS, P.A. London: Elsevier Applied Science Publishers, p. 157-163, 1986.
- BULPIN, P.V.; GIDLEY, M.J.; JEFFCOAT, R. & UNDERWOOD, D.R. Development of a biotechnological process for the modification of galactomannan with plant galactosidase. **Carbohydr. Polym.**, v. 12, p. 155-168, 1990.
- CAIRNS, P.; MILES, M.J. & MORRIS, V.J. Intermolecular binding of xanthan gum and carob gum. **Nature**, v. 322, p. 89-90, 1986.
- CAIRNS, P.; MILES, M.J.; MORRIS, V.J. & BROWNSEY, G.J. X-ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharides gels. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 160, p. 411-423, 1987.
- CHEETHAM, N.W.H. & MASHIMBA, Conformational aspects of xanthan-galactomannan gelation. **Carbohydr. Polym.**, v. 9, p. 195-212, 1988.
- CLARK, A.H.; DEA, I.C.M. & McCLEARY, B.V. The effect of galactomannan fine structure on their interaction properties. In: **Gum and stabilizers for the food industry**. (Ed) PHILLIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J. & WILLIAMS, P.A. London: Elsevier Applied Science Publishers, p. 429-440, 1986.

- COHEN, J.; PROEL, Z. 7 RABIN, Y. Molecular weight dependence of viscosity in dilute polyelectrolyte solutions: the low salt limit. **Polymer Communication**, V. 29 (8), p. 235-236, 1988.
- CRONQUIST, ^a The subclasses, orders, and families of dicotyledons. In: **The evolution and classification of flowering plants**. New York: Allen Press, p. 261-450, 1988.
- CUI, W.; ESKIN, N.A.M.; BILIADERIS, C.G. & MAZZA, G. Synergistic interactions between yellow mustard polysaccharides and galactomannans. **Carbohydr. Polym.**, v. 27, p. 123-127, 1995.
- CUVELIER, G. & LAUNAY, B. Viscoelastic properties of xanthan-carob gum mixed gels. In: **Gums and stabilizers for the food industry**. (Ed) PHILIPS, G.O., WEDLOCK, D.J. & WILLIAMS, P.A. London: Elsevier applied science publishers. P.147-158, 1986.
- DEA, I.C.M.; CLARK, A.H. & McCLEARY, B.V. Effect of galactose-substitution-patterns DEA, I.C.M. & MORRISON, A. Chemistry and interactions of seeds galactomannans. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.**, San Diego, v. 31, p. 241-312, 1975.
- DEA, I.C.M. Conformation origins of polysaccharides solution and gel properties. In: **Industrial Gums**. (Ed.) WHISTLER, R.L. & BeMILLER, J.N. New York: Academic Press, p. 21-52, 1993.
- DEA, I.C.M. The role of structural modification in controlling polysaccharide functionality. In: **Industrial Polysaccharides, Genetic Engineering, Structure/Properties relations and applications** (ed.) YALPANI, M. Amsterdam: Elsevier Science, p. 202-216, 1987.
- DEA, I.C.M.; McKINNON, A. A. & RESS, D. A. Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharides systems which model cell wall cohesion: reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannans. **J. Mol. Biol.**, London, v. 68, p. 153-172, 1972.

- DEA, I.C.M.; MORRIS, E.R.; REES, D. A.; WELSH, E.J.; BARNES, H.A. & PRICE, J. Association of like and unlike polysaccharides: mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 57, p. 249-272, 1977.
- DEY, P.M. Biochemistry of Plant Galactomannans. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.**, San Diego, p. 341-376, 1978.
- DHAMI, R. HARDING, S.E.; JONES, T.; HUGHES, T.; MITCHELL, J.R. & TO, K. Physico-chemical studies on a commercial food-grade xanthan-I. Characterisation by sedimentation velocity, sedimentation equilibrium and viscometry. **Carbohydr. Polym.**, v. 27, p. 93-99, 1995.
- DINTZIS, F.R.; BABCOCK, G.E. & TOBIN, P. Studies on dilute solutions and dispersions of the polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. **Carbohydr. Res.**, v. 13, p. 257-267, 1970.
- DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A. & SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Anal. Chem.**, Washington, v. 28, p. 350-356, 1956.
- EDWARDS, M.; BUDIN, P.V.; DEA, I.C.M. & REID, J.S.G. Biosynthesis of legume-seed galactomannans in vitro. Cooperative interaction of a guanosine 5'-disphosphate-mannose-linked (1→4)-β-D-mannosyltransferase and a uridine 5'-disphosphate galactose linked α-D-galactosyltransferase in particulate enzyme preparations from developing endosperms of fenugreek (*Trigonella foenum-graceum* L.) and guar (*Cyamopsis tetragonolobus* [L.] taub) **Planta**, Heidelberg, v. 178, p. 41-51, 1989.
- EDWARDS, M.; SCOTT, C.; GIDLEY, M.J. & REID, J.S.G. Control of mannose/galactose ratio during galactomannan formation in developing legume seeds. **Planta**, v. 187, p. 67-74, 1992.

- ENGLER, A. Unterklasse: archichlamydea. In: **Syllabus Pflanzenfamilien**. BERLIN: Gebruder Borntraeger, p. 38-67, 1964.
- FRANCO, R. Locust Bean Gum. In: **Industrial Gums** (ed.) WHISTLER, R.L. & BeMILLER, J.N. Academic Press, New York, p. 323-337, 1973.
- FERRY, J.D. Illustration of viscoelastic behavior of polymeric system. In: **Viscoelastic properties of polymers**. New York: John Wiley & Sons, p. 33-79, 1980.
- FRISH, M. & SIMBA, R. The viscosity of colloidal suspension and macromolecular solutions. In: **Rheology, Theory and Applications**. (Ed) EIRICH, F.R. New York: Academic Press, p. 525-614, 1956.
- GAMINI, A. ; BLEIJSER, J. & LEYTE, J.C. Physico-chemical properties of aqueous solutions of xanthan: An n.m.r. study. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 220, p. 33-47, 1991.
- GANTER, J.L.M.S. Galactomanana de sementes de *Mimosa scabrella* (Bracatinga). Curitiba, 1988. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- GANTER, J.L.M.S. Estudos dos carboidratos de Sementes de *Mimosa scabrella* (Bracatinga): Análise estrutural e propriedades reológicas. Curitiba, 1991. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- GANTER, J.L.M.S.; MILAS, M., CORRÊA, J.B.C., REICHER, F. & RINAUDO, M. Study of solution properties of galactomannan from the seeds of *Mimosa scabrella*. **Carbohydr. Polym.**, v. 17, p. 171-175, 1992.
- GANTER, J.L.M.S.; ZAWADZKI-BAGGIO, S.F.; LEITNER, S.C.S.; SIERAKOWSKI, M.R.; REICHER, F. Structural studies on galactomannan from Brazilian seeds. **J. Carbohydr. Chem.**, New York, v. 12 (6), p. 753-767, 1993.

- GARCIA, M.J.; CHARLEZ, M. & FAULL, A. ; GHIRARD, P.E. Physicochemical comparasion of the dietary fibers glucomannan, galactomannan, carboxy methylcellulose, pectin and wheat bran. **Current Therapeutic Research**, v. 43, n. 6, p. 1010-1012, 1988.
- GAUTHIER, M.B. Approche theorique de la gelation. **International Workshop on Plant Polysaccharides, Structure and Funtion** (CNRS-INRA, Proceedings), Nantes, 1984; p. 81-91, 1984.
- GERMANO, S. Heparinóides produzidos por modificação química em galactomananas de sementes de *Cassia fastuosa* Wild e *Mimosa scabrella* Bentham. Curitiba, 1996. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- GIDLEY, M.J. & ROBINSON, N.J. Techniques for studying interaction between polysaccharides. In: **Methods in Plant Biochemistry**, (ed.) DEY, P.M. & HARBONE, J.B. New York: Academic Press, p. 607-616, 1990.
- GLICKSMAN, M. Funcional properties of hydrocolloids. In: **Food hydrocolloids**, Boca Ratton, CRC, v. 3, p. 47-99, 1982.
- GOLDSTEIN, A.M.; ALTER, E.N. & SEAMAN, J.K. Guar gum. In: **Industrial Gums** (ed.) WHISTLER, R.L. & BeMILLER, J.N. San Diego: Academic Press, p. 303-321, 1973.
- GOODALL, D.M. & NORTON, I.T. Polysaccharide conformations and kinetics. In: **Accounts of Chemical Research. ACS Symp. Series**, v. 20 p. 59-65, 1987.
- GORIN, P.A.J.; Carbon -13 nuclear magnetic ressonance spectroscopy of pokysaccharide. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.**, San Diego, v. 38, p. 13-91, 1981.
- GORIN, P.A.J. & SPENCER, J.F.T. Structural chemistry of fungal polyssaccharides. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.** , San Diego, v. 23, p. 367-417, 1968.
- GOYCOOLEA, F.M.; MORRIS, E.R. & GIDLEY, M.J. Screening for synergistic interactions. **Carbohydr. Polym.**, v. 28, p. 351-358, 1995.

- GRAESSLEY, W.W. Viscoelasticity and flow in polymer melts and concentrated solutions. In: **Physical properties of polymers. American Chemical Society**, Washington, p. 97-153, 1984.
- GRASDALEN, H.; PAINTER, T.N. m.r. studies of composition and sequence in legume seeds galactomannans. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 81, p. 59-66, 1980.
- GREULACH, V.A. & ADANS, J.E. **Las Plantas. Introduccion a la Botanica Moderna.** Mexico: Editorial Limusa Willey S. A., p. 21-43 , 1970.
- HARTREE, E.F. Determination of protein: A modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. **Anal. Biochem.**, Dulith, v. 48, p. 422-427, 1972.
- HOLZWARTH, G. & PRESTIDGE, E.B. Multistranded helix in xanthan polysaccharide. **Science**, v. 197, p. 757-759, 1977.
- HOLZWARTH, G. Molecular weight of xanthan polysaccharide. **Carbohydr. Res.**, v. 66, p. 173-186, 1978.
- HUGGINS, M. Theory of solutions of high polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 64, p. 1712, 1942.
- JAMIESON, A.M.; SOUTHWICK, J.G. & BLACKWELL, J. Dynamical behavior of xanthan polysaccharide in solution. **J. Polym. Sci**, v. 20, p. 1513-1524, 1982.
- JANSON, P.E.; PENNE, L. & LINDBERG, G.B. Structure of the extracellular from *Xanthomonas Campestris*. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 48, p. 275-282, 1975.
- KENNEDY, J.F.; GRIFFITHS, A.J. & ATKINS, D.P. The application of hydrocolloids: recent developments, future trends. In: **Gum and stabilizers for the food industry** (Ed) PHILIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J. & WILLIAMS, P.A. Oxford: Pergamon Press, p. 417-455, 1984.

- KIRCHER, H.W. Gas-liquid partition chromatography of sugar derivatives. **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 1, p. 13-20, 1962.
- KOVACS, P. Useful incompatibility of xanthan gum with galactomannans. **Food Technol.**, v. 4, p. 26-30, 1973.
- KOWBALNSKI, M. & ZEMA, P. Effect of charge density and ion binding on intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions. **Macromolecules**, v. 14, p. 1451-1456, 1981.
- KUMAR, P.; SINGH, V.; MISHRA, U.C. & GUPTA, P.C. A water-soluble polysaccharide isolated from seeds of *Cassia ovata*. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 198, p. 384-386, 1990.
- LAPASIN, R. & PRICL, S. Rheology. In: **Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**. London : Blackie Academic & Professional, p.164-249, 1995a.
- LAPASIN, R. & PRICL, S. Rheology of polysaccharides systems. In: **Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications**. London : Blackie Academic & Professional, p. 251-293, 1995b.
- LAWRENCE, A.A. Xanthomonas hydrophilic colloid. In: **Natural gums for edible purposes**. New Jersey: Noyes data corporation, p. 252-302, 1976.
- LEHNINGER, A.; NELSON, D.L. & COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**. Ed. Sarvier, São Paulo, p. 222-240, 1995.
- LEITNER, S.C.S. Estudo de polissacarídeos de sementes de *Stryphnodendron barbatiman* (Barbatimão). Curitiba, 1991. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- LIMA, M.S.L.; ONO, L.; REICHER, F. & SIERAKOWSKI, M.R. Natural and sulphated polysaccharides from *Caesalpinaceae* seeds. **Latin American Applied Research**, v. 26, p. 1-3, 1996.

- LIMA, M.S.L. Polissacarídeos nativos e modificados de sementes de *Hymenea courbaril* Curitiba, 1997. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- LIU, W.; SATO, T.; NORISUYE, T. & FUGITA, H. Thermally induced conformational change of xanthan in 0,01 M aqueous sodium chloride. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 160, p. 267-281, 1987.
- LUNDIN, L. & HERMANSSON, A.M. Supermolecular aspects of xanthan-locust bean gum based on rheology and electron microscopy. **Carbohydr. Polym.**, v. 26, p. 129-140, 1995.
- MAGHAMI, G.G. & ROBERTS, G.A.F. Evaluation of the viscosimetric constants for chitosan. **Macromol. Chem.**, v. 189, p. 195-200, 1988.
- MAIER, H.; ANDERSON, M.; KARJ, C. & MAGNUSON, K. Guar, Locust bean, tara and fenugreek gums. In: **Industrial Gums** (ed.) WHISTLER, R.L. & BEMILLER, Academic Press, p. 181-226, 1993.
- MANARESI, P.; MUNARI, A.; PILATI, F. & MARIANUCCI, E. A general intrinsic viscosity-molecular weights relationship for polydisperse polymers. **Eur. Polym.**, v.24 (6), p.575-578, 1988.
- MANKARIOS, A.T.; JONE, C.F.G.; JARVIS, M.; THRELFASS, D.R. & FRIEND, J. Hydrolysis of plant polysaccharides and g.l.c. analysis of their constituent neutral sugars. **Phytochemistry**, Oxford, p. 419-422, 1979.
- MANNION, R. O.; MELIA, C.D.; LAUNAY, B.; CUVELIER, G.; HILL, S.E. & MITCHELL, J.R. Xanthan/ locust bean gum interactions at room temperature. **Carbohydr. Polym.**, v. 19, p. 91-97, 1992.
- MANO, E.B. Fatores que afetam a propriedade de polímeros. In: **Introdução a Polímeros**. São paulo: Edgard Blucher, p. 12-30, 1985.

- MANZI, A.E.; CEREZO, A.S. & SHOOLERY, J. High resolution ^{13}C -n.m.r. spectroscopy of legume seed galactomannans. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 148, p. 189-197, 1986.
- MATHESON, N.K. Mannose-based polysaccharides. In: **Methods in Plant Biochemistry**. (ed.) DEY, P.M. & HARBONE, J.B. London: Academic Press limited, Carbohydrates, v. 2, p. 371-413, 1990.
- McCLEARY, B.V.; CLARK, A.H.; DEA, I.C.M. & REES, D.A. Enzymic hydrolysis, fine structure and gelling interaction of legume seed D-galacto-D-mannans. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 71, p. 205-230, 1979.
- McCLEARY, B.V.; MATHESON, N.K. & SMALL, D.M. Galatomannans and galatoglucomannans in the legume seed endosperms: structural requirements for β -D-mannase hydrolysis. **Phytochemistry**, v. 15, p. 1441-1447, 1976.
- McCLERARY, B.V.; AMADO, R.; WAIBEL, R. & NEUKON, H. Effect of galactose content on the solution and interaction properties of guar and carob galactomannans. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 92, p. 269-285, 1981.
- MERCÊ, A.L.R.; LOMBARDI, S.C.; REICHER, F.; MANGRICH, A.S.; SZPOGANICZ, B. & SIERAKOWSKI, M.R. Coordination equilibrium studies of galactomannan and metal ions Fe (III) and Cu (II) using potentiometry and EPR spectroscopy. **Carbohydr. Polym.**, v. 35, 1998, *in press*.
- MELTON, L.D.; MINDT, L.; REES, D. & SANDERSON, G.R. Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence for partial hydrolysis studies. **Carbohydr. Res.**, v. 46, p.245-257, 1976.
- MENJIVAR, S.A. Use of gelation theory to characterize metal cross-linked polymers gels. In: **Water soluble polymers. ACS-Advances in Chemistry Series**, (Ed) GLASS, J.E. American Chemical Society, Washington, DC, p. 209-226, 1986.

- MILAS, M. & RINAUDO, M. Conformational investigation of the bacterial polysaccharide xanthan. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 76, p. 189-196, 1979.
- MILAS, M. & RINAUDO, M. Investigation on conformational properties of xanthan in aqueous solution. In: **Solution properties of polysaccharides. ACS Sympos. Series**, v. 150, p. 25-30, 1981.
- MILAS, M. & RINAUDO, M. Properties of the concentrated xanthan gum solutions. **Polymer Bulletin**, v. 10, p. 271-273, 1983.
- MILAS, M. In: **Polieletrólitos**. GROOTE, R.A.M.C.; CURVELLO, A.A.S. (Ed). Instituto de Física e Química de São Paulo - USP, São Carlos, 83 p., 1991.
- MILAS, M. & RINAUDO, M. Properties of xanthan gum in aqueous solutions: role of the conformational transition. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 158, p. 191-204, 1986.
- MITCHELL, J.R. Rheology of polysaccharide solutions and gels. In: **Polysaccharides in Food**. (Ed) BLANSHARD, J.M.V. 7 MITCHELL, J.R. London: Butterworths, p. 51-72, 1979.
- MITCHELL, J.R.; HILL, S.E.; JUMEL, K.; HARDING, S.E. & AIDOO, M.. The use of anti-oxidants to control viscosity and gel strength loss on heating of galactomannan systems. In: **Gums and stabilizers for the Food Industry** (ed.) PHILLIPS, G.O; WILLIAMS, P.A.; WEDLOCK, D.J.; JRL Press, New York, p. 303-310, 1991.
- MOORHOUSE, R.; WALKINSHAW, M.D. & ARNOTT, S. Xanthan gum molecular conformation and interactions. In: **Extracell. Microb. Polysaccharides. ACS Symo. Series**, v. 45, p. 90-102, 1977.
- MORRIS, E.R. & FOSTER, T.J. Role of conformation in synergistic interactions of xanthan. **Carbohydr. Polym.**, v. 23, p. 133-135, 1994.

- MORRIS, E.R.; REES, D.A.; YOUNG, G.; WALKINSHAW, M. D. & DARKE, A. Order-disorder transition for a bacterial polisaccharide in solution. A role for polisaccharide conformation in recognition between xanthan pathogen and its plants host. **J. Mol. Biol.**, London, v. 110 (1), p. 1-16, 1977.
- MORRIS, V.J. FARNKLIN, D. & ANSON, K. Rheology and microstruture of dispersions and solutions of the microbial polysaccharide from *Xanthomonas campestris* (xanthan gum) **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v.121, p. 13-30, 1983.
- MORRIS, V.J. In: **Gums and stabilizers for the Food Industry.** (ed.) PHILIPS, G.O., WILLIAM, P. A. & WEDLOCK, D.J.; IRL Press, Oxford, UK, p. 97-161, 1991.
- NAÉ, H.N. Introduction of rheology. In: **Rheological properties of cosmetics and toiletries.** (Ed.) LABA, D. New York: Marcel Dekker, p. 9-33, 1993.
- NELSON, N.A. Photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. **J. Biol. Chem.**, v. 153, p. 375-380, 1944.
- NEUKOM, H. Galactomannan: Properties and Applications. **Lebensm-Wiss & Tecnol.**, London, v. 22, p. 41-45, 1989.
- NIELSEN, L.E. Introduction to polymer rheology. In: **Polymer Rheology.** New York: Marcel Decker Inc., p. 3-8, 1977.
- NORTON, I.T.; MORRIS, E.R. & REES, D. A. Lyotropic effects of simple anions on the conformation and interacts of κ -carrageenan. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 134, p. 89-101, 1984.
- OKUYAMA, K.; ARNOTT, S.; MOORHOUSE, R.; WALKINSHAW, M.D.; ATKINS, E.D.T. & WOLF-ULLISH, C. Fiber difraction studies of bacterial polysaccharides. **Fiber diffraction methods. ACM Symp. Series**, v. 141, p. 411-427, 1980.

- PARADOSSI, G. & BRANT, D.A. Light scattering study of a series of xanthan fractions in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 15, p. 874-879, 1982.
- PETKOWICZ, C. L. O. Biopolímeros da semente de *Schizolobium amazonicum* (pinho cuiabano): galactomananas e arabinanas. Curitiba, 1993. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- PETTIT, D.J. Xanthan gum. In: **Polysaccharides in Food**. (Ed) BLANSHARD, J.M.V. & MITCHELL, J.R. London: Butterworths, p. 263-282, 1979.
- PIRES, L. Análogos funcionais da heparina. Curitiba, 1998. Tese (Mestrado em bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- POWER, D.A. Structure, solution properties and biological interactions of some microbial extracellular polysaccharides. In: **Microbial polysaccharides and polysaccharases**. (Ed) BERKELEY, R.C.W.; GOODALLY, G.W. & ELLWOOD, D.C. London: Academic Press, p. 117-160, 1979.
- PRUD'HOMME, R.K.; FROIMAN, G. & HOAGLAND, D. A. Molecular size determination of xanthan polysaccharide. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 106, p. 225-233, 1982.
- RABIN, Y. Viscosity of polyelectrolyte solutions. The generalized fuoss law. **J. Polym. Sci.**, v. 26, p. 397-399, 1988.
- RECHIA, C.G.V. Estudo de polissacarídeos da semente de *Senna multijuga*. Curitiba, 1992. Tese (Mestrado em bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- REES, D. A. Shapely polysaccharides. The eighth Colworth medal lecture. **Biochem. J.**, v. 126, p. 257-273, 1972.
- REES, D.A. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharides gels and networks. **Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.**, San Diego, v. 24, p. 267-332, 1969.

- REICHER, F.; LEITNER, S.C.S.; SIERAKOWSKI, M.R.; FONTANA, D.J.; CORRÊA, J.B.C. Seed gum of *Stryphnodendron barbatiman*. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, Clifton, v.28/29, p. 353-361, 1991.
- REID, J.S.G. Cell wall storage carbohydrates in seeds. Biochemistry of the seed "gums" and "hemicelluloses". **Adv. Bot. Res.**, v. 11, p. 125-155, 1985.
- REID, J.S.G., EDWARDS, M.E.; GIDLEY, M.J. & CLARK, A.H. Mechanism and regulation of galactomannan biosynthesis in developing leguminous seeds. **Biochem. of Plant Polysaccharides**, v. 20, n.1, p. 23-26, 1992.
- REID, J.S.G.; EDWARDS, M. & DEAN, I.C.M. Biosynthesis of galactomannan in the endosperms of developing fenugreek (*Triogonela foenum-graceum* L.) and guar (*Cyamopsis tetragonoloba* L. taub) seeds. **Food hydrocolloids**, v. 1, n. 5/6, 381-385, 1987.
- RICHARDS, E.G. Gels and polymer networks. In: **An introduction to the physical properties of large molecules in solution**. New York: Cambridge University Press, p. 115-117, 1980.
- RIZZOTI, R.; TILLY, G. & PATTERSON, R.A. The use of hydrocolloids in the dairy industry. In: **Gums and stabilizers for the food industry**. (Ed) PHILLIPS, G.O. WEDLOCK, D.J. & WILLIAM, P.A Oxford: Pergamon Press, p. 285-293, 1985.
- ROBINSON, G.; ROSS-MURPHY, S.B.; MORRIS, E.R. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 107, p. 17-32, 1982.
- ROL, F. Locust bean gum In: **Industrial gums**. (ed.) WHISTLER, R.L. & BeMILLER, J.N. San Diego: Academic Press, v. 1, p. 323-326, 1973.
- SATO, T.; NORISUYE, T. & FUGITA, H. Double-stranded helix of xanthan in dilute solution: evidence from light scattering. **Polymer J.**, v. 16 (4), p. 341-350, 1984.

- SAWARDEKER, J.S.; SLONEKER, J.H. & JEANES, A. Quantitative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas-liquid chromatography. **Anal. Chem.**, Washington, v. 37, p. 1602-1604, 1965.
- SCHORSH, C.; GARNIER, C. & DOUBLIER, J.L. Microscopy of xanthan/galactomannan mixtures. **Carbohydr. Polym.**, v. 28, p. 65-78, 1996.
- SCHRAMM, G. A practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, p. 03-27.
- SEVERS, E.T. Introduction to rheology. In: **Rheology of polymers**. New York: Reinold Publishing Corporation, p. 1-7, 1962.
- SIERAKOWSKI, M.R. Alguns aspectos químicos, físico-químicos e estruturais da mucilagem extraída de folhas de *Pereskia aculeata* Mill. Curitiba, 1982. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- SIERAKOWSKI M.R. Aspectos estruturais da mucilagem *Pereskia aculeata*, Mill (ora-pro-nobis). Curitiba, 1988. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- SINGH, R.; KAUR, P.; GOYAL, J. & GUPTA, A.K. Interconversion and translocation of the free sugars during galactomannan utilization in germinating guar (*Cyamopsis tetragonolobus*) seed. **Plant Science**, v. 51, p. 21-28, 1987.
- SLONEKER, J.H. Gas-liquid chromatography of alditol acetates. **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 6, p. 20-24, 1972.
- SMITH, I.H.; SYMES, K.C.; LAWSON, C.J. & MORRIS, E.R. Influence of pyruvate content of xanthan on macromolecular association in solution. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 3, p. 129-134, 1981.

- SOMOGYI, M. A new reagent for determination of sugars. **J. Biol. Chem.**, v. 16, p. 61-68, 1945.
- SOUTHWICK, J.G.; JAMIESON, A.M. & BLACKWELL, J. Quasielastic light scattering studies of xanthan in solution. In: **Solution properties of polysaccharides. ACS Symp. Series**, v. 150, p. 1-13, 1981.
- SUDHAKAR, V. ; SINGHAL, R.S. & KULKARNI, P.R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chem.**, v. 55, p. 259-264, 1996.
- SUGUI, J.A. Aplicação de galactomanana de *Mimosa scabrella* (bracatinga): interação com surfactantes e proteína. Curitiba, 1994. Dissertação (Mestrado em Bioquímica)- Setor de Ciências Biológicas, Universidade federal do Paraná.
- TAKO, M.; NAKAMURA, S. Synergistic interactions between xanthan and guar gum. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 138, p.207-213, 1985.
- TAKO, M.; ASATO, A. & NAKAMURA, S. Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan and locust bean gum in aqueous media. **Agric. Biol. Chem.**, v. 48, p. 2995-3000, 1984.
- TAKO, M. Binding sites for mannose-specific interaction between xanthan and galactomannan, and glucomannan. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 1, p. 125-131, 1993.
- TAGER, A. Determination of molecular mass of polymers, size and shape of macromolecules: Estimation of thermodynamic flexibility of a chain. In: **Physical chemistry of polymers** (Ed) TAGER, A. Moscow: Mir Publishers, p. 175-523, 1978a.
- TAGER, A. Rheological properties of polymers in fluid state. In: **Physical chemistry of polymers** (Ed) TAGER, A. Moscow: Mir Publishers, p. 266-305, 1978b.
- TAGER, A. Mechanical properties of polymers solutions and gels. In: **Physical chemistry of polymers** (Ed) TAGER, A. Moscow: Mir Publishers, p. 453-488, 1978c.

- TAVARES, G.A. Estrutura e propriedades físico-químicas da galactomanana de sementes de *Cassia fastuosa* Willd. Curitiba, 1994. Tese (Mestrado em Bioquímica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná.
- VIEBKE, C. A light scattering study of carrageenan/ galactomannan interactions **Carbohydr. Polym.**, v. 28, p. 101-105, 1995.
- WALKER, B. Gums and stabilizers in food formulations. In: **Gum and stabilizers for the food industry** (Ed) PHILIPS, G.O.; WEDLOCK, D.J. & WILLIAMS, P.A. Oxford: Pergamon Press, p. 137-161, 1984.
- WARD, A.G. & SAUNDER, P.R. The rheology of gelation. In: **Rheology, theory and applications**. (Ed.) EIRICH, F.R., New York: Academic Press, p. 313-362, 1967.
- WILLIAMS, D.J. Introduction to polymer rheology. In: **Polymer Science and Engineering**. (Ed.) WILLIAMS, D.J. New Jersey: Prentice-Hall, p. 275-293, 1971.
- WOLFROM, M.L. & THOMPSON, A. Acetylation methods. **Carbohydr. Chem.**, New York, v. 2, p. 211-215, 1963.
- YALPANI, M. **Polisaccharides, Synthesis, Modifications and Structure/ Property Relations**. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc, p. 1-6, 1988.
- YING, Q. & CHU, B. Overlap concentration of macromolecules in solution. **Macromolecules**, v. 20, p. 362-366, 1987.
- ZAWADZKI-BAGGIO, S.; SIERAKOWSKI, M.R.; CORRÊA, J.B.C.; REICHER, F. Linear (1→5)-linked α -L-arabinofuranan from the seeds of guapuruvu (*Stryphnodendron parahybum*). **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v. 233, p. 265-269, 1992.
- ZHAN, D.F.; RIDOUT, M.J.; BRONWSEY, G.J. & MORRIS, V.J. Xanthan-locust bean gum interactions and gelation. **Carbohydr. Polym.**, v. 21, p. 53-58, 1993.