



As Propriedades físico-químicas da goma do Cajueiro

Leticia Medina Ligiero
Luiz Fernando Resemini

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Daniel Weingart Barreto, D.Sc, UFRJ
Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc, UFRJ

Junho de 2013

AS PROPRIEDADES FISICO-QUIMICAS DA GOMA DO CAJUEIRO

Leticia Medina Ligiero
Luiz Fernando Resemini

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof^a. Verônica Calado, D. Sc.

Prof. Mário Sergio Oliveira, Eng.

Prof^a. Josélia Lima, D. Sc.

Orientado por:

Prof. Daniel Weingart Barreto, D. Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Junho de 2013

Ligiero, Leticia Medina; Resemini, Luiz Fernando
As propriedades físico-químicas da goma do cajueiro / Leticia Medina Ligiero e Luiz
Fernando Resemini. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.
ix, 46 p.; il.
(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.
Orientadores: Daniel Weingart Barreto e Marcio Nele de Souza.
1. Goma do cajueiro. 2. Anarcadium Occidentale, L. 3. Emulsões 4. Projeto Final.
(Graduação – UFRJ/EQ) 5. Daniel Weingart Barreto e Marcio Nele de Souza. I. As
propriedades físico-químicas da goma do cajueiro.

À minha família e a todos que
acreditaram e apoiaram minhas
escolhas.

Leticia Ligiero

Aos meus pais, meu irmão e ao meu
companheiro Sandro Nunes: as
pessoas que mais se dedicaram a mim.

Luiz F. Resemini

AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores Daniel Barreto e Marcio Nele, pelo tempo, atenção e orientação durante o projeto.

À Josélia, pelos conselhos, explicações e sugestões.

À Carla, pela disponibilidade, ajuda com o Statistica e à especial atenção as nossas amostras nos testes reológicos.

Às equipes dos laboratórios do Marcio e do Daniel (LTPN).

À Natasha e Luciene, pelos testes realizados durante o projeto.

Ao Estevão, nosso fornecedor oficial de gelo.

Às nossas famílias e amigos, pelo incentivo e apoio.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, nossa profunda homenagem e gratidão.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GOMA DO CAJUEIRO

Leticia Medina Ligiero
Luiz Fernando resemimi

Junho, 2013

Orientadores: Prof. Daniel Weingart Barreto, D. Sc.
Prof. Marcio Nele de Souza, D. Sc.

O cajueiro (*Anacardium Occidentale*, L.) é encontrado no mundo tropical e sua exploração econômica restringe-se, principalmente, à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia (De Paula e Rodrigues, 1995). Segundo dados do IBGE em 2006, a área cultivada no país com cajueiro era de 710.404 hectares. Considerando que o adensamento médio é de 100 plantas/hectare, existiam, aproximadamente, 710 milhões de cajueiros no país. Essa quantidade não negligenciável pode sugerir o aproveitamento dos subprodutos da planta interessantes ao mercado nacional, como a goma do cajueiro. Sendo a produção de goma/planta/ano estimada em 700g, então a possibilidade de produção anual de goma do cajueiro seria, aproximadamente, de 50.000 toneladas (Da Cunha, De Paula e Feitosa, 2009).

A goma do cajueiro possui estrutura e propriedades semelhantes às da goma arábica, cuja importação foi de 1.800 toneladas em 2012. Esta última é largamente utilizada na indústria e tem-se sugerido sua substituição por um produto nacional. As principais indústrias consumidoras de gomas hidrossolúveis são: de detergentes, a têxtil, a de adesivos, a de papel, a de tintas, alimentícia, farmacêutica e cosmética.

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades físico-químicas da goma do cajueiro com foco nas aplicações à indústria de cosméticos. O polissacarídeo foi extraído da goma do cajueiro bruta e primeiramente foi feita a caracterização por infravermelho e teste de umidade e cinzas. Num segundo momento, foram estudadas as propriedades da goma do cajueiro em solução aquosa. Finalmente, foram feitas formulações mais elaboradas contendo o polissacarídeo da goma do cajueiro e as propriedades reológicas desses sistemas foram estudadas.

INDICE

Capitulo I - Introdução	10
Capitulo II - Revisão da Literatura	11
II.1 A Goma do Cajueiro	11
II.2 Semelhanças com a goma arábica e possíveis aplicações no mercado nacional	13
II.3 Emulsões e sistemas coloidais	15
II.3.1 Surfactantes	16
II.3.2 Tensões Superficial e Interfacial	16
II.3.3 Potencial Zeta	16
II.4 Reologia	17
II.5 Formulação Cosmética	19
Capitulo III - Objetivo	20
Capitulo IV - Materiais e métodos	21
IV.1 Extração e Isolamento do polissacarídeo	21
IV.2 Umidade e cinzas	21
IV.3 Infravermelho (IR)	22
IV.4 Reologia do Polissacarídeo	22
IV.5 Tensão Superficial e CMC	22
IV.6 Tensão Interfacial	23
IV.7 Formulação	23
IV.8 Centrifugação	23
IV.9 Microscopia Óptica	24
IV.10 Reologia da formulação	24
Capitulo V - Resultados e Discussão	25
V.1 Extração e Isolamento do polissacarídeo	25
V.1.1 Dissolução	25
V.1.2 Filtração	26
V.1.3 Precipitação	27
V.1.4 Decantação	28
V.1.5 Separação	28
V.1.6 Lavagem com Etanol (opcional)	28
V.1.7 Secagem	29
V.2 Umidade e cinzas	29
V.3 Infra Vermelho	30
V.4 Reologia do Polissacarídeo	32
V.4.1 Polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas	32
V.4.1.1 Estudo estatístico	32
V.4.1.2 Estudo completo	34
V.4.1.3 Comparação entre o teste Estatístico e o estudo completo	35
V.4.2 Polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas modificado	36
V.5 Tensão Superficial e CMC	37
V.6 Tensão Interfacial	39
V.7 Formulação Cosmética	39
Capitulo VI - Conclusões	43
Referências Bibliográficas	44

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Possível estrutura da goma do Cajueiro (A) Gal = galactose, R = D-mannose, L-ramnose, L-arabinose ou arabinose, R'= D-glicose (glu) or D-acido glicurônico. Fonte:(Sarubbo <i>et al.</i> , 2000) (B) Representação 3D.....	12
Figura 2 - Método Rinaldo-Millas de extração do Polissacarídeo da goma bruta. Fonte: (Costa, Paula e Rodrigues, 1993).....	13
Figura 3 – Possivel estrutura da goma Arabica. R e ramnose; Um e 4-O-acido metilglicurônico; U e Acido glicurônico; Ap e arabinopiranose; A e arabinose; G e galactose. Fonte: (Nie <i>et al.</i> , 2013).....	13
Figura 4 – Importação de goma Arábica nos últimos 10 anos. Fonte: (Ministério Do Desenvolvimento, 2013).....	14
Figura 5 - A camada elétrica dupla, o potencial zeta, o plano de Stern e o plano de cisalhamento. Fonte: (Salim <i>et al.</i> , 2005).....	17
Figura 6 - Taxas de cisalhamento para diversas aplicações na indústria de cosméticos....	18
Figura 7 - Método da placa de Wilhelmy para calculo da tensão superficial de um liquido. Fonte: Manual do Krüss, K100.....	23
Figura 8 - Processo de Isolamento e extração do polissacarídeo da goma do cajueiro. Em vermelho estão as diferenças com o método de Rinaldo-Milas.....	25
Figura 9 - Imagens da pré-capa de celite.....	27
Figura 10 - Diferenças na coloração da solução antes e depois da filtração com pré-capa de celite.....	27
Figura 11 - Carbono anomérico da Sacarose.....	31
Figura 12 - espectros infravelho da goma do cajueiro (A) obtida pelo método de Rinaldo-Milas, (B) com ajuste de pH da parte filme incolor do polissacarídeo, (C) da parte sólido branco do polissacarídeo e (D) com adição de acido cítrico em excesso durante o processo de precipitação.....	31
Figure 13 - Espectro IR goma do cajueiro feito por Silva et al (2010) Fonte: (Silva <i>et al.</i> , 2010).....	32
Figura 14 - Valores observados versus valores previstos pelo modelo criado no Statistica para a dependência da viscosidade com o pH e a concentração de sal da solução de polissacarídeo.....	34
Figura 15 - Variação da viscosidade com concentração de NaCl.....	35
Figura 16 - Variação da viscosidade com o pH.....	35
Figura 17 - Comparação entre o modelo estatístico (em vermelho) e o estudo completo (em azul) para pH e concentração de NaCL na solução de polissacarídeo do caju a 20%.....	36
Figura 18 - Comparação da viscosidade do polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas (vermelho) e o obtido pelo método Rinaldo-Millas modificado (azul) a diferentes pH's.....	37
Figura 19 - Calculo da CMC para uma solução de polissacarídeo de caju a pH = 3,5.....	38
Figura 20 - Influência do pH na tensão superficial de uma solução de goma de cajueiro...	38
Figura 21 – Imagens da formulação CTRL1. Tamanho de gota entre 1,5µm e 6µm.....	41
Figura 22 – Imagens da formulação 4M. Tamanho de gota entre 1,5µm e 10µm.....	41
Figura 23 – Curva de viscosidade vs taxa de cisalhamento.....	42

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento de Experimentos para análise da dependência da viscosidade com o pH e a concentração salina.....	33
Tabela 2 - Resultados do planejamento de experimentos 2 ² feito pelo software Statistica. Em vermelho estão os parâmetros significativos no modelo, e em preto os não significativos.....	33
Tabela 3 - Resultados dos testes de calculo de CMC para o polissacarídeo do Caju nos três pH's de estudo	38
Tabela 4 - Composição das formulações feitas com óleo de canola.....	39
Tabela 5 – Composição das formulações feitas com óleo mineral USP 70	40

Capítulo I - Introdução

O cajueiro (*Anacardium Occidentale, L.*) é encontrado no mundo tropical e sua exploração econômica restringe-se, principalmente, à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia (De Paula e Rodrigues, 1995). Esta planta possui grande difusão no mercado nacional e internacional por causa da grande variedade de mercadorias que podem ser obtidas a partir dela, destacando-se a castanha de caju, devido ao seu alto valor agregado no mercado alimentício.

No Brasil, o maior produtor é o Ceará. Este, junto com os estados do Piauí e Rio Grande do Norte, correspondem por 95% da produção brasileira de Castanha (Leite e Pessoa, 2004). No Brasil, são explorados somente o fruto e a castanha, que representa 90% da renda gerada.

Segundo dados do IBGE de 2006, a área cultivada no país com cajueiro era de 710.404 hectares (Da Cunha, De Paula e Feitosa, 2009). Considerando que o adensamento médio é de 100 plantas/hectare, existem, aproximadamente, 710 milhões de cajueiros no país, quantidade não negligenciável que pode sugerir o aproveitamento dos subprodutos da planta interessantes ao mercado nacional. Um exemplo é a goma do cajueiro.

Além de aproveitar os plantios de cajueiro já existentes, o aproveitamento econômico da goma do cajueiro poderia gerar renda adicional para os agricultores, ajudando o desenvolvimento das comunidades locais.

A goma do cajueiro possui estrutura e propriedades semelhantes às da goma arábica. Esta última é largamente utilizada na indústria e tem-se sugerido sua substituição por um produto nacional. Sabe-se que a produção de goma/planta/ano é de 700g, então o potencial de produção anual de goma do cajueiro seria, aproximadamente, de 50.000 toneladas (Da Cunha, De Paula e Feitosa, 2009). Essa quantidade seria muito superior ao consumo nacional de goma arábica importada, que correspondeu a 1.800 toneladas em 2012.

As principais indústrias consumidoras de gomas hidrossolúveis são: as indústrias de produtos de limpeza (detergentes), têxtil, de adesivos, de papel, de tintas, alimentícia, farmacêutica e cosmética. Nestas indústrias elas podem ser usadas como agentes espessantes, gelificantes, emulsificantes, floculantes, clarificantes, encapsuladores ou controladores de caloria (Costa, Paula e Rodrigues, 1993).

Neste trabalho, a goma do cajueiro foi estudada em aplicações na indústria de cosméticos, pois, além de apresentar algumas das funções mencionadas acima, possui um excelente sensorial, característica importante no mercado da beleza.

Capítulo II - Revisão da Literatura

II.1 A Goma do Cajueiro

Países tropicais, como o Brasil, são depositários de uma grande variedade de fontes de polissacarídeos vegetais que possuem grande potencial em aplicações industriais. Um exemplo é a goma do cajueiro.

A goma exsudada do tronco do cajueiro, chamada também de resina, possui uma coloração que varia do amarelo ao castanho, com consistência dura, de sabor acre e é levemente perfumada (Pessoa e Bandeira, 1993). A sua produção tem origem nas células epiteliais que beiram os dutos nos quais é transportada na finalidade de proteger a planta contra o ataque de insetos e microrganismos.

Gomas são substâncias poliméricas que em solvente ou agente de intumescimento apropriado, são capazes de formar dispersões, soluções altamente viscosas ou géis, mesmo a baixas concentrações. Pela definição, o termo aplica-se a uma vasta variedade de substâncias. Industrialmente, no entanto, o termo goma é associado a polissacarídeos, vegetais ou microbianos, e seus derivados (Costa, Paula e Rodrigues, 1993).

Essas resinas naturais são compostos de natureza polissacarídica, parcial ou totalmente dispersáveis em água e insolúveis em solventes apolares. Quimicamente, as gomas são caracterizadas por apresentarem sempre ácidos urônicos, além de açúcares comuns, motivo pelo qual são classificadas como heteropolissacarídeos (Vitorino Filho, 2011).

Polissacarídeos são polímeros de alta massa molecular, resultantes da condensação de um grande número de moléculas de aldoses e cetoses. Nas últimas décadas, polissacarídeos de origem vegetal emergiram como uma importante classe de produtos naturais bioativos, apresentando atividade antitumoral, imunoestimulante, anticomplemento, anti-inflamatória, antiviral, hipoglicêmica e hipocolesterolemiantes (Vitorino Filho, 2011).

A goma exsudada do tronco do cajueiro é um heteropolissacarídeo ramificado contendo como açúcares principais galactose (73%), arabinose (5%), ramnose (4%), glicose (11%), ácido glicurônico (6%) e manose (1%) (De Paula e Rodrigues, 1995). Apresenta, ainda, massa molecular média $M_w = 1.5 \times 10^4$ U e índice de polidispersão de aproximadamente 1.49, determinados por cromatografia de exclusão (Mothé e Rao, 1999).

Nos últimos anos, tem-se estudado a utilização do polissacarídeo da goma do cajueiro, associado a outras gomas naturais ou polímeros, como agentes encapsuladores. Este uso é interessante, principalmente, para a indústria de fármacos, pois pode melhorar a eficácia do medicamento e a sua estabilidade. Alguns pesquisadores (Araújo *et al.*, 2012) estudaram nanogéis de quitosana e goma do cajueiro e obtiveram resultados de até 70% de eficiência no encapsulamento com concentrações de 5% em goma do cajueiro.

A possível estrutura da goma do cajueiro é mostrada na figura 1.

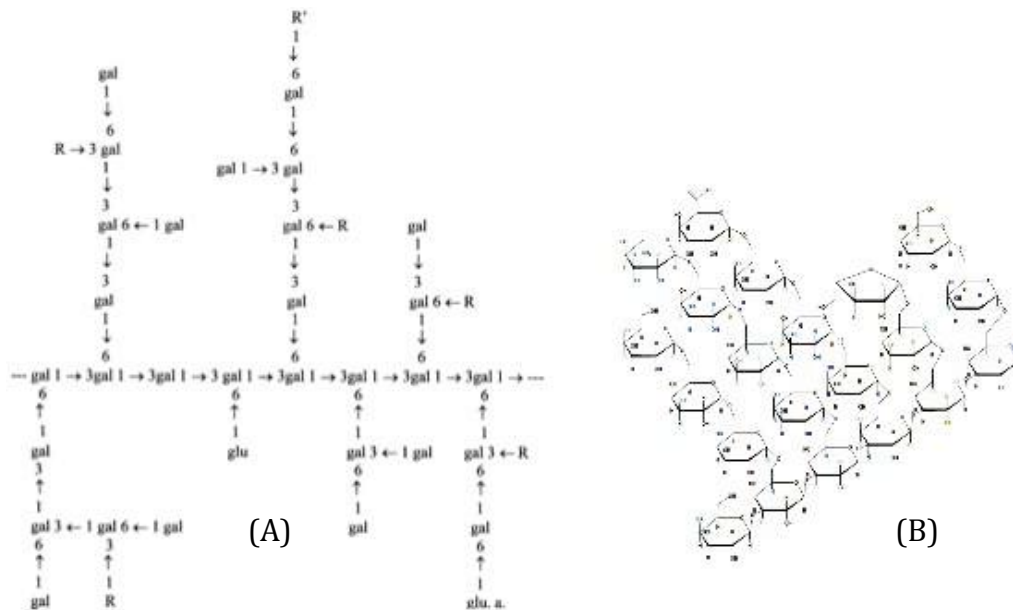


Figura 1 - - Possível estrutura da goma do Cajueiro (A) Gal = galactose, R = D-mannose, L-ramnose, L-arabinose ou arabinose, R' = D-glicose (glu) or D-acido glicurônico. Fonte:(Sarubbo *et al.*, 2000) (B) Representação 3D

Para o uso industrial, a goma bruta retirada das arvores do caju deve ser devidamente tratada. Rodrigues, Paula e Costa (Costa, Paula e Rodrigues, 1993) compararam dois métodos de isolamento de gomas: o método de Anderson e o de Rinaldo-Millas, sendo o ultimo mais vantajoso. A goma, triturada e dissolvida em solução aquosa, é filtrada e precipitada em etanol para separar o polissacarídeo dos mono e oligopolissacarídeos, que permanecem em solução. O precipitado obtido é então submetido à secagem em estufa.

Após o tratamento da goma bruta é obtido o polissacarídeo puro com rendimento de cerca de 70%. Este método pode ser visto na figura 2.

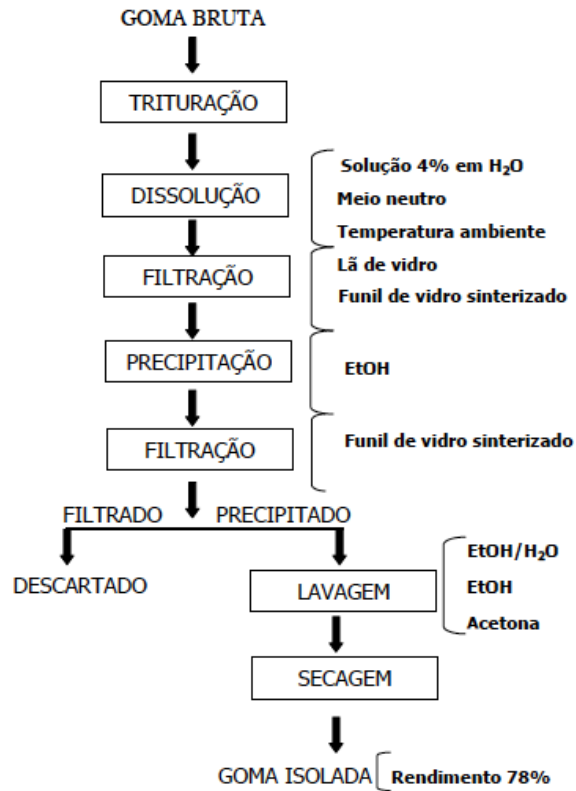


Figura 2 - Método Rinaldo-Millas de extração do Polissacarídeo da goma bruta. Fonte: (Costa, Paula e Rodrigues, 1993)

II.2 Semelhanças com a goma arábica e possíveis aplicações no mercado nacional

A goma do cajueiro apresenta semelhança estrutural com a goma arábica (figura 3) e pode substituí-la em algumas aplicações industriais (Andrade e De Carvalho, 2010).

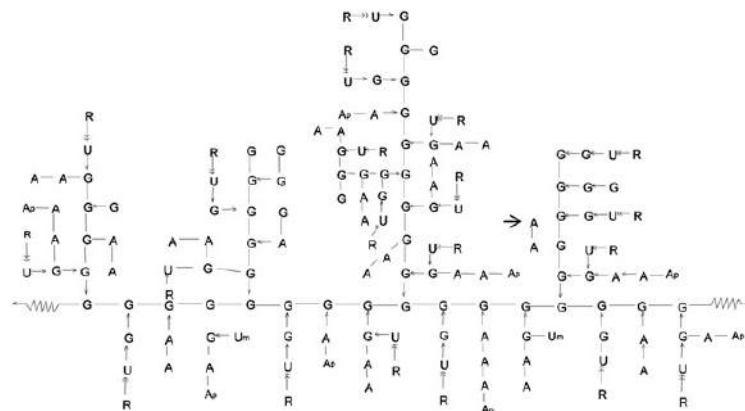


Figura 3 - Possível estrutura da goma Arábica. R e ramnose; Um e 4-O-acido metilglicurônico; U e Acido glicurônico; Ap e arabinopirranose; A e arabinose; G e galactose. Fonte: (Nie et al., 2013)

A goma arábica é um exsudato natural da árvore *Acácia Senegal*. É uma das mais antigas e mais importantes gomas utilizadas na indústria. Sua utilização principal é nas indústrias de alimentos e farmacêutica na emulsificação de sistemas óleo-água (Yadav *et al.*, 2007).

Além da semelhança estrutural, as gomas apresentaram semelhanças no comportamento térmico e reológico. Mothé e Rao realizaram análises térmicas por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) e obtiveram resultados similares para as duas gomas (Mothé e Rao, 2000). Esses mesmos pesquisadores realizaram um estudo reológico de soluções aquosas de goma arábica e goma de cajueiro e, mais uma vez, obtiveram comportamentos similares (Mothé e Rao, 1999).

O Brasil importa toda a goma arábica que utiliza. Em 2012 foram importadas 1775 toneladas de goma arábica e em 2013, de janeiro a maio, já chegaram ao país mais de 970 ton (Ministério Do Desenvolvimento, 2013).

Os gráficos da figura 4 mostram a evolução da importação da goma arábica nos últimos 10 anos. A tendência é que a quantidade de goma importada continue a crescer, mas seu preço/kg parece se manter estável.

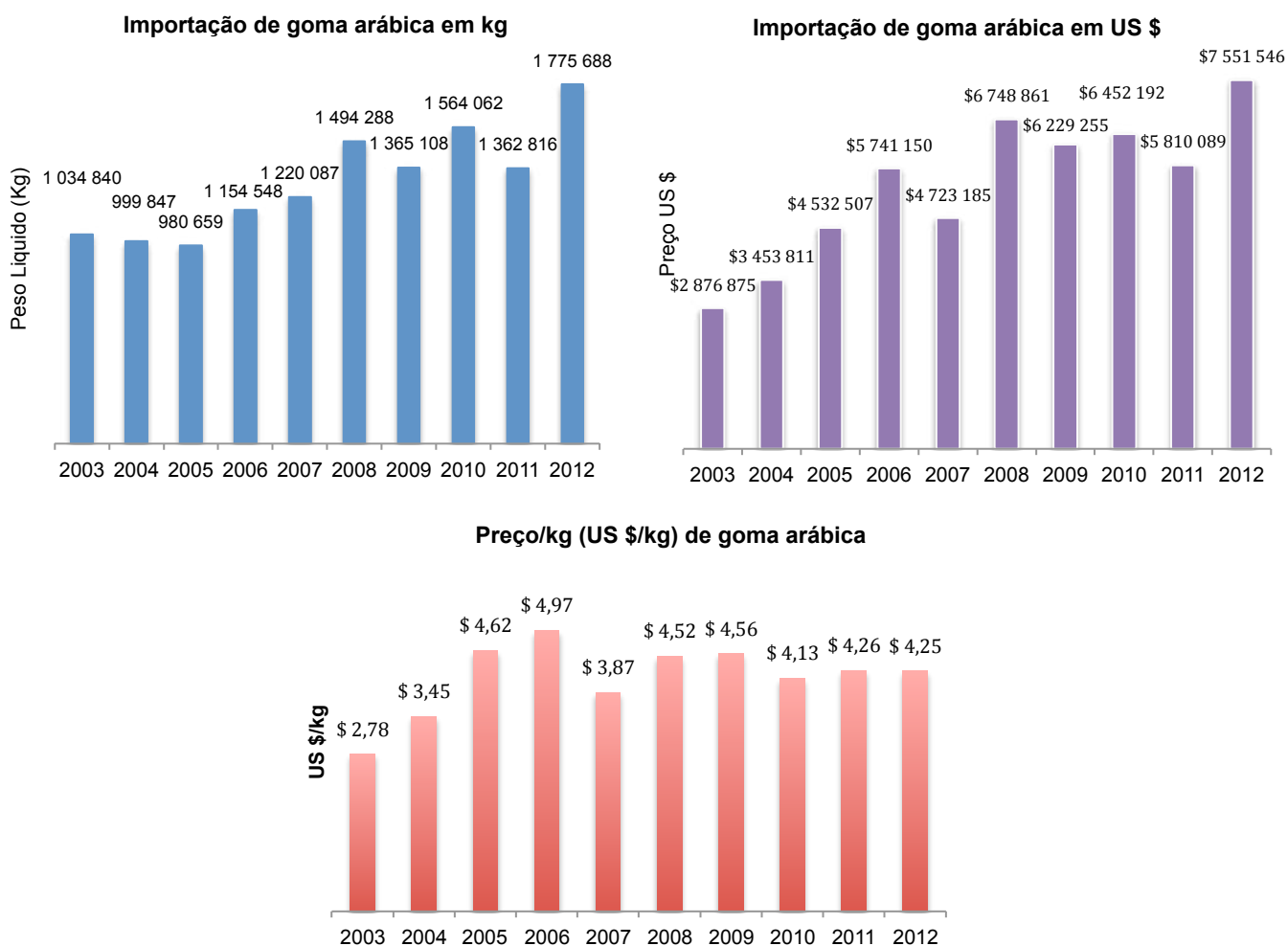


Figura 4 - Importação de goma Arábica nos últimos 10 anos. Fonte: (Ministério Do Desenvolvimento, 2013)

Dados na literatura indicam a possibilidade de uma produção anual de goma de cajueiro de 50.000 toneladas anuais (Da Cunha, De Paula e Feitosa, 2009). Essa quantidade ultrapassa largamente a quantidade anual de goma arábica importada.

Além da possibilidade de substituição das importações de goma arábica, a exploração da goma do cajueiro traria o desenvolvimento de comunidades próximas às plantações de caju gerando renda e empregos diretos e indiretos.

II.3 Emulsões e sistemas coloidais

Dispersões coloidais são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 1000nm. Esses sistemas apresentam características físico-químicas diferentes tanto do material macroscópico quanto das moléculas e átomos que os constituem.

A característica essencial e comum a todas as dispersões coloidais é a grande relação área/volume das partículas envolvidas. Na interface fase dispersa/meio de dispersão manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica. Esses fenômenos são de suma importância na determinação das propriedades físico-químicas do sistema.

Emulsões são dispersões nas quais um líquido é disperso em uma fase líquida contínua de diferente composição. A fase dispersa é muitas vezes chamada de fase interna e a fase contínua de externa. Na indústria de cosméticos as emulsões são amplamente utilizadas como sistemas para liberação de ativos, possibilitando a utilização dos benefícios da água e do óleo em um só produto.

Emulsões são ainda sistemas termodinamicamente instáveis, necessitando de energia externa (agitação por exemplo) para se encontrarem em estados cineticamente estáveis. A manutenção desse estado cineticamente estável depende da presença de adjuvantes, como substâncias tensoativas, com propriedades emulgentes ou agentes emulsionantes, que formam uma película interfacial proporcionando o aumento da estabilidade física e a manutenção das fases interna e externa. (Morais, 2006).

A instabilidade das emulsões é causada pela separação das fases, promovendo mudança considerável na aparência, na consistência e na performance do produto. Essa instabilidade é causada principalmente por floculação e coalescência.

Floculação é a adesão reversível das gotículas da fase dispersa, com manutenção do filme interfacial e da individualidade, formando uma rede bidimensional, sem coalescência. Coalescência é a junção de duas ou mais gotículas formando uma só, diminuindo, assim, a área interfacial do conjunto.

Existem diversas formas de estudar a estabilidade de emulsões. Primeiro, é possível estudar as propriedades físico-químicas de alguns componentes da formulação, com medidas de tensão superficial e interfacial. Depois, faz-se um estudo da formulação com testes de estabilidade. Esses testes têm como função simular o envelhecimento do produto para observarmos a mudança no aspecto e nas propriedades físicas, químicas e microbiológicas. Assim, é possível prever a vida útil dessas emulsões em condições normais de armazenamento e uso.

II.3.1 Surfactantes

As substâncias tensoativas, ou surfactantes, são moléculas anfifílicas que possuem característica dual: enquanto uma parte da molécula apresenta propriedade hidrofóbica a outra parte apresenta um comportamento hidrofílico.

Essas moléculas têm como característica diminuir a tensão superficial da água e, a partir de certa concentração, tendem a formar agregados cuja estrutura depende da temperatura da solução, da concentração das moléculas anfifílicas, das energias e interações entre as moléculas e o(s) solvente(s), e da energia de interação entre as próprias moléculas. A concentração a partir da qual esses agregados são formados é conhecida como concentração micelar crítica (CMC).

II.3.2 Tensões Superficial e Interfacial

A existência de forças de atração de van der Waals de curto alcance entre as moléculas, responsáveis pela existência do estado líquido, é um fato bastante conhecido. Os fenômenos de tensão superficial e interfacial são prontamente explicáveis em termos dessas forças. As moléculas situadas no interior de um líquido (bulk) são, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, numa superfície de separação líquido/ar estão submetidas a forças de atração não balanceadas ou não equilibradas, com uma força resultante em direção ao interior do líquido. O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície em direção ao bulk; a superfície tenderá, por isso, a contrair-se espontaneamente. (Shaw, 1975)

Assim, é possível definir tensão superficial e energia livre superficial como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível.

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão. (Shaw, 1975)

II.3.3 Potencial Zeta

Muitos materiais como proteínas e outros polímeros apresentam grupos que podem se dissociar, produzindo uma carga elétrica superficial (como na goma do cajueiro). Além disso, as superfícies podem adquirir cargas por vários mecanismos. Dentre eles, a solubilização preferencial de íons, adsorção e a substituição de íons superficiais. Inúmeros sistemas de interesse são fortemente influenciados pela existência dessas cargas, entre eles, os sistemas biológicos como o sangue, e outros não menos importantes, presentes na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética.

De maneira geral, a maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica quando postas em contato com um meio polar. Esse fato, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por uma superfície carregada e um meio polar, onde se distribuem, de maneira difusa, contra íons e co-íons.

Em consequência desta camada elétrica dupla, quando uma partícula se movimenta, leva, junto consigo, uma camada contendo os contra íons mais fortemente ligados a ela. Os demais íons permanecem imóveis, com a fase bulk. O limite dessa camada é chamado de plano de cisalhamento e o potencial elétrico neste plano é denominado potencial zeta (ζ) ou potencial eletrocinético.

O potencial zeta pode ser medido por meio de várias técnicas e é um importante parâmetro para se avaliar a estabilidade de um sistema coloidal. Se o potencial zeta de uma suspensão for elevado (superior a +30 mV ou inferior a -30 mV), as partículas tenderão a repelir umas às outras, e o sistema será estável. Por outro lado, se o potencial zeta for baixo ou nulo, haverá uma maior tendência à aproximação das partículas, e a suspensão pode flocular mais facilmente (Salim *et al.*, 2005).

Dentre os fatores que influenciam o potencial zeta estão o pH, a adição de eletrólitos (inertes e não inertes), a temperatura e a natureza do meio dispersante.

Na figura 5, estão apresentados o plano de cisalhamento, o potencial zeta e o plano de Stern. Este ultimo não será discutido neste trabalho.

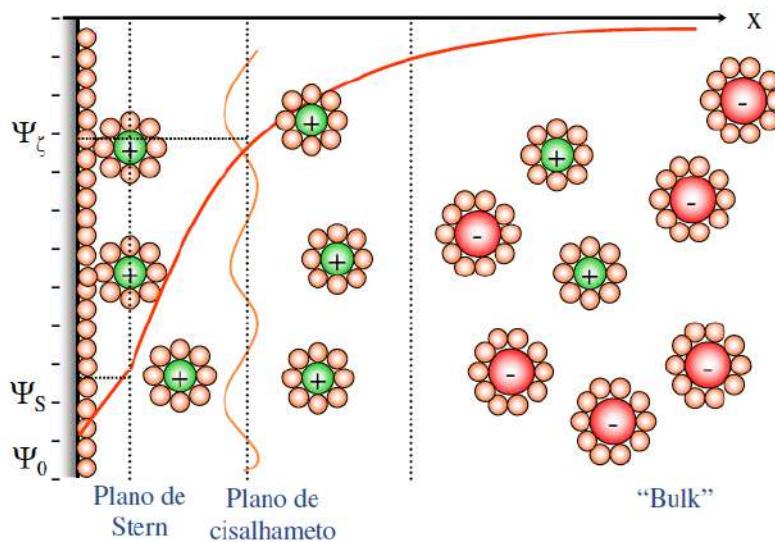


Figura 5 - A camada elétrica dupla, o potencial zeta, o plano de Stern e o plano de cisalhamento. Fonte: (Salim *et al.*, 2005)

II.4 Reologia

Outro aspecto importante no estudo de produtos cosméticos é seu perfil reológico. As propriedades reológicas estão diretamente relacionadas aos atributos sensoriais do produto e sua performance. A relação entre reologia e estabilidade, especialmente no caso de emulsões, tem sido reconhecida como parâmetro importante na formulação do produto. (Morais, 2006)

Reologia é a ciência da deformação e do escoamento de matéria. A reologia é utilizada na indústria para definir a consistência dos produtos. Essa consistência é descrita, principalmente, por dois componentes: a viscosidade e a elasticidade. Na prática, essa ciência é utilizada para medidas de viscosidade, caracterização do comportamento de escoamentos e determinação da estrutura do material (Bolmstedt, 2000).

Uma maneira de caracterizar um fluido é pelo seu tempo de relaxação, isto é, o tempo necessário para transformar uma tensão aplicada em escoamento.

Outra maneira de caracterizar os materiais é em termos de viscosidade, elasticidade e viscoelasticidade. É possível, ainda, falar em fluidos newtonianos (a viscosidade é uma função da temperatura e independe da tensão aplicada) e não newtonianos.

De maneira geral, o comportamento reológico de um fluido é geralmente estudado aplicando-se uma tensão de cisalhamento e observando a sua deformação (ou vice-versa). Existem diversos modelos reológicos na literatura capazes de descrever o comportamento de materiais quando submetidos a esse tipo de estresse mecânico.

Na indústria de cosméticos, o estudo reológico dos produtos é particularmente interessante porque pode prever o comportamento dos fluidos em utilizações normais, como no espalhamento de um creme na pele ou na aplicação de um rímel nos olhos. Na figura 6 são apresentadas as faixas de taxa de cisalhamento para estresses mecânicos comuns a produtos de beleza.



Figura 6 - Taxas de cisalhamento para diversas aplicações na indústria de cosméticos

A goma do cajueiro, assim como a goma arábica, após purificação promove ligeiro aumento de viscosidade quando adicionada à água. Ambas exibem um perfil newtoniano em baixas concentrações (Mothé e Rao, 1999).

Estudos realizados anteriormente no Laboratório de Tecnologia de Produtos Naturais da UFRJ mostraram que, em concentrações de 1-20% de goma do cajueiro, observa-se um comportamento Newtoniano para taxas de cisalhamento entre 100 e 400s⁻¹. Neste estudo foram utilizadas taxas de cisalhamento de até 4000s⁻¹.

Mothé (Mothé e Rao, 1999) realizou o mesmo estudo e obteve resultados similares. Porém, ele só estudou a goma em taxas de cisalhamento de até 400s⁻¹. Em taxas de cisalhamento de até 100s⁻¹ a goma se comportou como um material pseudoplástico, em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Para as taxas entre 100 e 400s⁻¹ o perfil foi newtoniano. Os dados obtidos foram bem representados pelo modelo de Sisko (1958), que descreve a viscosidade da seguinte forma:

$$\eta_a = K_s \dot{\gamma}^{n_s-1} + \eta_\infty$$

Sendo η_a a viscosidade aparente (Pa.s), $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação, η_∞ a viscosidade de cisalhamento infinita (Pa.s), K_s o índice de consistência, n_s o índice do comportamento do escoamento.

II.5 Formulação Cosmética

Grande parte dos produtos cosméticos no mercado hoje são emulsões. As emulsões cosméticas podem conter dezenas de constituintes. Dessa forma, o estudo da contribuição de cada componente às características do produto se torna complexo.

Para facilitar o estudo da contribuição da goma do cajueiro nas características das emulsões feitas nesse trabalho, foram utilizadas formulações básicas contendo: óleo (vegetal ou mineral), água, goma do cajueiro, Steareth 20 e álcool cetosteárilico 30/70.

Óleos vegetais são triglicerídeos (ésteres derivados do glicerol e de ácidos graxos) extraídos de plantas. São mais utilizados em cosmética por serem menos tóxicos e mais compatíveis com a pele. Um exemplo é o óleo de canola.

Óleos Minerais são misturas de hidrocarbonetos, normalmente entre a faixa de C15 a C40, provenientes de fontes não vegetais (minerais). São classificados em três tipos: n-alcanos (parafinas), ciclo-alcanos (naftalênicos) e aromáticos. Os óleos utilizados na cosmética não contêm aromáticos. Um exemplo é o óleo USP 70 que é constituído de alcanos C20 a C40. Consequentemente, os óleos minerais são mais apolares que os vegetais.

O Steareth 20 é o éter polietilenoglicol do álcool estearílico, utilizado como emulsificante e possível substituinte do Laureth (lauril éter sulfato de sódio).

Finalmente, o álcool cetosteárilico atua também como emulsificante, ajudando na estabilidade da emulsão, e possui propriedades emolientes.

Capítulo III - Objetivo

O Objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades físico-químicas da goma do cajueiro com foco nas aplicações à indústria de cosméticos.

O Polissacarídeo extraído da goma do cajueiro bruta foi primeiramente caracterizado por Infravermelho e submetido a um teste de umidade e cinzas.

Num segundo momento, foram estudadas as propriedades da goma do cajueiro em solução aquosa. Finalmente, foram feitas formulações mais elaboradas contendo o polissacarídeo da goma do cajueiro e estabilidade e as propriedades reológicas desses sistemas foram estudadas.

Capítulo IV - Materiais e métodos

IV.1 Extração e Isolamento do polissacarídeo

Um sistema a 4% (p/v) de goma bruta (Ceará – Brasil) moída foi preparado juntando-se 50 gramas desta goma com 1250mL de água destilada. O pH da solução foi ajustado para 6,5 e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente.

O sistema obtido foi passado através de um filtro de nylon comercial e ao filtrado foram adicionados 1% (p/v) de carvão ativado. O sistema foi deixado em agitação magnética por 30min e, em seguida, filtrado a vácuo em papel de filtração lenta JP42 (JProlab). Em seguida, adicionou-se 1% (p/v) de Celite moída. Logo depois da adição de Celite, foi feita uma filtração à vácuo com papel de filtro JP41 (JProlab), sem pré-capa.

A solução obtida foi, então, filtrada no papel de filtro para filtração rápida, coberto por uma pré-capa de Celite de espessura aproximada em 4mm.

O passante foi separado em dois recipientes plásticos (cerca de 600mL em cada) e 3 litros de álcool etílico destilado foram adicionados a cada recipiente, promovendo a precipitação do polissacarídeo. Neste momento o pH do sistema foi ajustado para 4,0.

Os dois recipientes foram deixados em repouso por 3 dias sob resfriamento, para decantação do precipitado, e a parte decantada de cada recipiente foi separada vertendo-se fora a parte líquida cuidadosamente para evitar a resuspensão do decantado.

O decantado separado dos dois recipientes foi espalhado em superfície de vidro (vidro de relógio) e levado à estufa a 45 °C para secagem por 24 horas.

O material foi retirado da superfície de vidro com ajuda de uma espátula e guardado em recipiente fechado em local de baixa umidade.

O rendimento foi, aproximadamente, de 70%.

IV.2 Umidade e cinzas

Para o teste de umidade e cinzas, os cadinhos utilizados foram previamente secos em mufla a 550°C e, em seguida, resfriados em dessecador.

Para cada cadinho a seguinte manipulação foi feita: o cadinho foi pesado sem amostra e, em seguida, adicionou-se 1g do polissacarídeo do caju. O conjunto cadinho e amostra foi colocado em estufa a 110°C *overnight*.

No dia seguinte, o sistema foi retirado da estufa e resfriado em dessecador. À temperatura ambiente, o cadinho cheio foi pesado e seu peso, equivalente ao peso da amostra livre de água, anotado.

O sistema foi então colocado em mufla a 550°C por 30min e depois resfriado em dessecador. Após alcançada a temperatura ambiente, o sistema foi pesado e o peso é o equivalente à quantidade de cinzas.

O teste de umidade e cinzas foi feito em triplicata.

IV.3 Infravermelho (IR)

Para obter o espectro no IR das amostras de interesse, 20 mg de cada material eram separados em um eppendorf e levados para o departamento de química inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, onde eram analisados em um aparelho espectrofotômetro FT IR Nicolet modelo Magha IR 760, com transformada de Fourier e resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr e em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000cm⁻¹.

Os espectros obtidos foram comparados com os encontrados na literatura e comparados entre si, sempre que uma mudança no processo de obtenção era feita.

IV.4 Reologia do Polissacarídeo

Foram preparadas alíquotas de 20ml de soluções aquosas a 20% (p/v) de polissacarídeo em pHs variando entre 3 e 11, e de soluções aquosas a 20% (p/v) de polissacarídeo com concentrações de Cloreto de Sódio variando entre 0 e 5% (p/v).

Essas amostras foram analisadas no reômetro AR G2, da marca TA Instruments. A viscosidade foi medida a uma taxa de cisalhamento constante de 200s⁻¹ (plateau newtoniano) e a temperatura de 25°C. Foi utilizada uma geometria de cilindros concêntricos.

Curvas de viscosidade por pH e viscosidade por concentração de NaCl foram obtidas.

IV.5 Tensão Superficial e CMC

Foram preparadas soluções a 1% (p/v) de polissacarídeo com pHs 3,5, 6,5 e 9,5. As alíquotas, de 20 ml, foram analisadas no aparelho modelo K100 da marca Krüss, que faz uso do método da placa de Wilhelmy.

Esse equipamento dilui a amostra enquanto gera uma curva de tensão superficial por concentração. A partir dessa curva, obtém-se a CMC do polissacarídeo em cada pH.

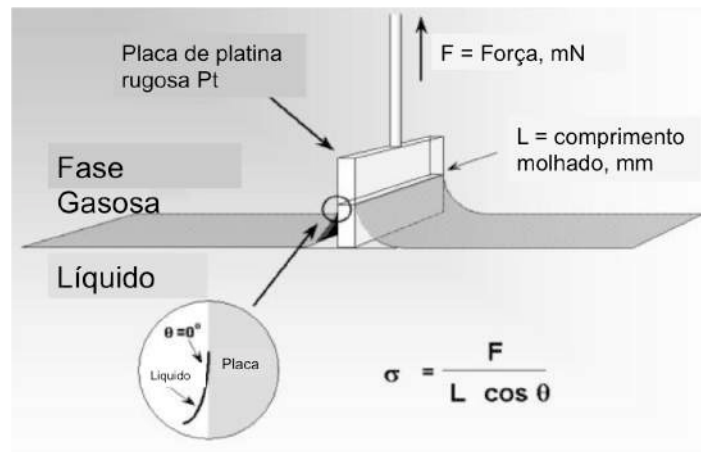


Figura 7 - Método da placa de Wilhelmy para cálculo da tensão superficial de um líquido. Fonte: Manual do Krüss, K100

A placa comercialmente utilizada é feita de platina rugosa. O líquido é elevado de modo que a placa alcance sua superfície e forma-se um menisco. A força aplicada à placa é equivalente ao peso da massa de líquido deslocada para cima por capilaridade. Medindo-se essa força podemos calcular a tensão superficial ou interfacial com a equação abaixo:

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \theta}$$

Em que σ = tensão superficial ou interfacial; F = força que age na balança; L = distância molhada, θ = ângulo de contato.

IV.6 Tensão Interfacial

Alíquotas do óleo mineral USP 70 da marca Pharma Special e de uma solução aquosa a 1% (p/v) de polissacarídeo em pH 6,5 foram usadas na análise da tensão interfacial. Novamente o aparelho modelo K100 da marca Krüss foi utilizado.

IV.7 Formulação

As formulações foram preparadas pelo método de inversão de fases. À fase oleosa foi adicionado o álcool cetosteárfílico e o steareth 20. À fase aquosa foi adicionada a goma de cajueiro. As fases aquosa e oleosa foram aquecidas em banho maria à 75°C e homogeneizadas. Sob agitação constante, a fase oleosa foi vertida sobre a fase aquosa. O sistema foi resfriado sob agitação magnética e, em seguida passou por agitação mecânica a 600rpm por 15min. O pH foi, então, ajustado em 6,0.

IV.8 Centrifugação

A centrifugação foi feita na Centrifuga NT-870 da marca Novatecnica. Foram utilizados 3000rpm por 15min.

IV.9 Microscopia Óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica foram feitas no Microscópio Invertido Zeiss Axiovert 40 MAT. O tratamento das imagens foi feito pelo software AxioVision 4.8.1.

IV.10 Reologia da formulação

As amostras foram analisadas no reômetro AR G2, da marca TA Instruments. Foi utilizada uma geometria cone-placa a temperatura de 25°C.

Capítulo V - Resultados e Discussão

V.1 Extração e Isolamento do polissacarídeo

No processo de isolamento do polissacarídeo foram adotadas algumas mudanças no método de Rinaldo-Milas. As principais mudanças podem ser vistas em vermelho na figura 8 e serão discutidas nos próximos tópicos deste trabalho.



Figura 8 - Processo de Isolamento e extração do polissacarídeo da goma do cajuero. Em vermelho estão as diferenças com o método de Rinaldo-Milas.

V.1.1 Dissolução

A solubilização da goma bruta em água destilada é limitada à concentração de 4% (p/v) devido aos problemas observados na etapa de filtração quando esse limite é ultrapassado. Portanto, em todos os experimentos realizados para isolamento do polissacarídeo a partir da goma bruta, partiremos dessa concentração limite.

Quando da adição da água à goma bruta, o pH do sistema normalmente se encontra na faixa de 4,0 a 4,5. Nesses valores de pH, a solubilidade do polissacarídeo é prejudicada. Podemos pensar, então, numa alcalinização do meio a fim de facilitar essa etapa. A manipulação do pH para 6,5 na etapa de solubilização da goma bruta de fato foi feita, mas a discussão dos resultados será feita posteriormente neste trabalho.

O ajuste do pH foi feito utilizando uma solução de NaOH a 18% (p/v).

Quando misturam-se a goma e a água e põe-se o sistema sob agitação, aglomerados ficam suspensos na fase contínua. Esses aglomerados são desfeitos quando o sistema é deixado sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Com isso, a goma é tida como homogeneamente solubilizada.

V.1.2 Filtração

A etapa de filtração é a mais trabalhosa do processo de isolamento do polissacarídeo. São várias as formas possíveis para se realizar essa etapa e é nela que são encontradas as maiores diferenças entre nosso procedimento experimental e os descritos comumente na literatura.

A adição de carvão ativado a 1% (p/v) ao sistema tem como função principal a adsorção e melhor separação de polifenóis e compostos doadores de cor. Quando esta etapa é feita, o filtrado apresenta uma cor castanha bem clara. Entretanto, quando o carvão não é utilizado, parte dos compostos permanece em solução na hora da precipitação do polissacarídeo em etanol.

Em operações industriais o uso de solventes para precipitação de substância não é recomendado. Este procedimento gera uma corrente que necessita de recuperação, que no caso seria a destilação do álcool utilizado. Com isso, defendemos o uso do carvão ativado na etapa de extração do polissacarídeo, pois viabilizaria a utilização de outros métodos de precipitação ou a utilização direta da solução aquosa do polissacarídeo.

A adição de Celite a 1% (p/v) ao sistema mostrou-se eficaz e foi adotada no procedimento experimental sugerido. Acreditamos que a presença de Celite em suspensão ajude na manutenção da porosidade da torta enquanto ela se forma, retardando a colmatação do meio filtrante.

Numa última etapa de filtração, passamos a solução através de uma pré-capa de Celite. Deve-se ter em mente que a espessura da pré-capa deve ser fina o bastante para permitir a passagem da solução e suficientemente grossa para cobrir o papel de filtro homogeneamente.



Figura 9 - Imagens da pré-capa de celite

A pré-capa (figura 9) é a única etapa de filtração capaz de reter as partículas de carvão de menor granulometria. Sendo assim, quando não passamos a solução através da pré-capa, nota-se um tom cinzento no filtrado (figura 10), característico da presença de carvão na solução.



Figura 10 - Diferenças na coloração da solução antes e depois da filtração com pré-capa de celite.

V.1.3 Precipitação

A precipitação é a etapa de maior demanda material. Uma vez que o polissacarídeo apresenta solubilidade elevada em água e reduzida em etanol, precisamos mudar as propriedades do solvente e fazemos isso acrescentando etanol em excesso ao sistema já filtrado (normalmente numa razão de 1:5 Água:Etanol).

Dessa forma, conseguimos a precipitação do polissacarídeo na forma de um sólido branco em suspensão.

Na etapa de precipitação é feito um ajuste de pH inverso ao da etapa de solubilização da goma bruta moída: na etapa de solubilização o pH é alterado da faixa de 4,0 a 4,5 para o valor de 6,5, enquanto que na precipitação ajustamos o pH em 4,0, favorecendo a precipitação do polissacarídeo.

Para o ajuste do pH foi utilizada uma solução de ácido cítrico a 10% (p/v).

Quando a precipitação é feita em pH próximo a 4,0, pensamos que o polissacarídeo seja obtido em sua forma protonada. Nessa forma, a interação intermolecular seria ditada pelas ligações de hidrogênio. Acreditamos que essa interação organiza a distribuição espacial das moléculas e que seja responsável pelo aspecto vítreo do material oriundo da precipitação em pH acidificado.

Por outro lado, no caso da precipitação ser feita sem acidificação do meio, acreditamos que o polissacarídeo seja obtido em sua forma desprotonada. Nessa forma, a interação intermolecular seria ditada pela repulsão eletrostática das hidroxilas desprotonadas (carregadas negativamente). Sob repulsão, as moléculas têm organização espacial diferente, o que pode justificar o aspecto opaco conferido ao material obtido por esse caminho.

V.1.4 Decantação

O processo de decantação é rápido (20 minutos) quando da acidificação do meio na etapa de precipitação, e lento quando não fazemos essa manipulação do pH (método Rinaldo-Milas convencional). Além disso, quando o meio não é acidificado, a decantação é prejudicada e uma parcela do sólido precipitado continua em suspensão, conferindo aspecto leitoso ao sistema mesmo após dias de repouso do meio. No outro caso, com abaixamento do pH do meio, a decantação é completada rapidamente e em menos de 1 hora tem-se translucidez do meio e uma espessa camada de sólido branco depositada no fundo do recipiente.

V.1.5 Separação

Apesar de no caso de acidificarmos o meio na etapa de precipitação a decantação ser favorecida, a compactação do sólido depositado no fundo do recipiente só é atingida com pelo menos 24 horas de repouso do sistema. Passado esse tempo, em ambos os casos, a parte líquida pode ser vertida cuidadosamente sem observar-se re-suspensão do sólido branco.

O rendimento do procedimento experimental é fortemente dependente da compactação do polissacarídeo no fundo do recipiente e de sua não re-suspensão durante o processo de separação.

V.1.6 Lavagem com Etanol (opcional)

Como foi dito anteriormente, a etapa de precipitação é a de maior gasto material. Muitos litros de etanol são necessários para a inversão das propriedades do solvente e no caso do etanol utilizado ser de primeira linha (especificado), há um encarecimento desnecessário do processo. Embora para a caracterização do polissacarídeo termos usado etanol especificado em todas as etapas, pode-se usar etanol de segunda linha na etapa de precipitação: reaproveitado de algum outro processo, depois de devido tratamento.

Nesse caso, depois da separação da fase sólida (ainda molhada) no processo de decantação, uma primeira lavagem com etanol especificado deve ser feita para garantir a pureza do material obtido. Essa lavagem pode ser feita com a suspensão da parte sólida ainda molhada numa quantidade reduzida de etanol especificado seguida de nova decantação e separação. A pasta agora obtida pode ser espalhada sobre a superfície de um vidro de relógio e encaminhada para secagem.

V.1.7 Secagem

A etapa de secagem é a que requer maior comprometimento e cuidado do operador. O material nessa etapa muito se assemelha a um meio de cultura de micro-organismos e qualquer falta de cuidado propiciará a proliferação de fungos e outros micro-organismos. O material, quando contaminado, deve ser descartado, pois sua posterior utilização estará comprometida.

O vidro de relógio utilizado deve ser higienizado e, durante toda a etapa de secagem, o material deve ser mantido em estufa com temperatura controlada próxima a 50°C. Enquanto em temperaturas maiores o material pode sofrer descaracterização, em temperaturas menores (próximas da ambiente) a proliferação de micro-organismos é favorecida.

Depois de seco, o material (vítreo ou opaco) se apresenta em forma dura e frágil e pode ser removido do vidro de relógio cuidadosamente com ajuda de uma espátula. Os fragmentos aqui obtidos podem ser moídos com um pilão e então reintroduzidos na estufa à mesma temperatura. Essa moagem e nova secagem não estão incluídas na metodologia proposta nesse trabalho. Evitamos a moagem tendo em vista nosso comprometimento com a não contaminação do material e por acreditarmos que revolvendo o material durante a secagem conseguimos expulsar todo o solvente (etanol) do material.

V.2 Umidade e cinzas

O material obtido após a etapa de secagem foi submetido à análise de umidade e cinzas. O teste de umidade é feito para avaliar a quantidade de água de umidade (não de hidratação ou estrutural) presente na amostra. Enquanto isso, o teste de cinzas nos mostra o percentual de material inorgânico presente na amostra como, por exemplo, metais e óxidos metálicos aprisionados nas moléculas do polissacarídeo. O resultado encontrado foi de 9,18% de umidade e 0,75% de material inorgânico.

Com esses resultados, podemos corrigir a quantidade necessária do produto obtido para atingir as concentrações desejadas em polissacarídeo, nos experimentos futuros.

V.3 Infravermelho

Foram feitas quatro análises em infravermelho. A primeira, espectro (A) na figura abaixo, é correspondente ao polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Milas. Fernandes et al (2010) realizaram um estudo da goma de cajueiro brasileira obtendo um espectro semelhante.

Após mudarmos o processo de extração com a utilização de variações de pH, foram realizados os espectros (B) e (C), relativos as partes filme incolor e sólido branco do polissacarídeo precipitado, respectivamente. Esses espectros diferenciam do (A) somente por um pequeno pico a 1700cm^{-1} . Este pico é característico da vibração C=O de ácidos. Como foi usado o ácido cítrico na precipitação do polissacarídeo, pode ter ocorrido uma contaminação do nosso produto com o ácido utilizado.

No polissacarídeo do espectro (D) foi utilizado ácido cítrico em excesso durante a precipitação. Podemos notar que o pico a 1700cm^{-1} ficou mais visível, confirmando o que foi dito no parágrafo acima.

Os espectros IR da goma revelaram bandas características de polissacarídeos. A banda larga a 3404cm^{-1} é característica da vibração de estiramento do grupo hidroxila, presente em diversas partes da molécula, como por exemplo na galactose (61% de composição da goma). A banda a 2931cm^{-1} é relativa à vibração de estiramento do grupo C-H e os picos a 1158cm^{-1} , 1081cm^{-1} e 1038cm^{-1} são relativos às vibrações de estiramento dos grupos C-O-C das ligações glicosídicas e também das deformações no plano do grupo O-H, presente em varias partes da goma.

A banda a 1644cm^{-1} acreditamos ser característica do carbono anomérico, O-C-O (figura 11). Essa vibração é próxima à vibração do grupo C=O, em torno de 1700cm^{-1} . Da mesma forma, o pico a 2162cm^{-1} é característico da vibração C-H deste mesmo carbono, que é próxima da C-H de aldeídos.

Alguns autores (Silva *et al.*, 2010) atribuem a banda a 1644cm^{-1} às vibrações da ligação C=O de amidas, N-H do grupo amino, e de estiramento do grupo C=O de aldeídos. Segundo Fernandes et al (Silva *et al.*, 2010), os grupos amino que aparecem no espectro de IR da goma do cajueiro são devido à a amino açucares derivados da goma. Paula et al. (Silva *et al.*, 2006) atribuíram essa banda às vibrações às da ligação C=O do ácido glicurônico.

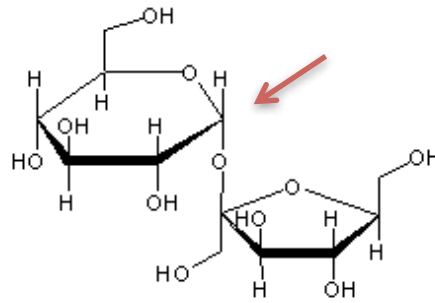


Figura 11 - Carbono anomérico da Sacarose

Nas figuras 12 e 13, são mostrados os espectros em infravermelho obtidos neste trabalho e os desse grupo de pesquisadores.

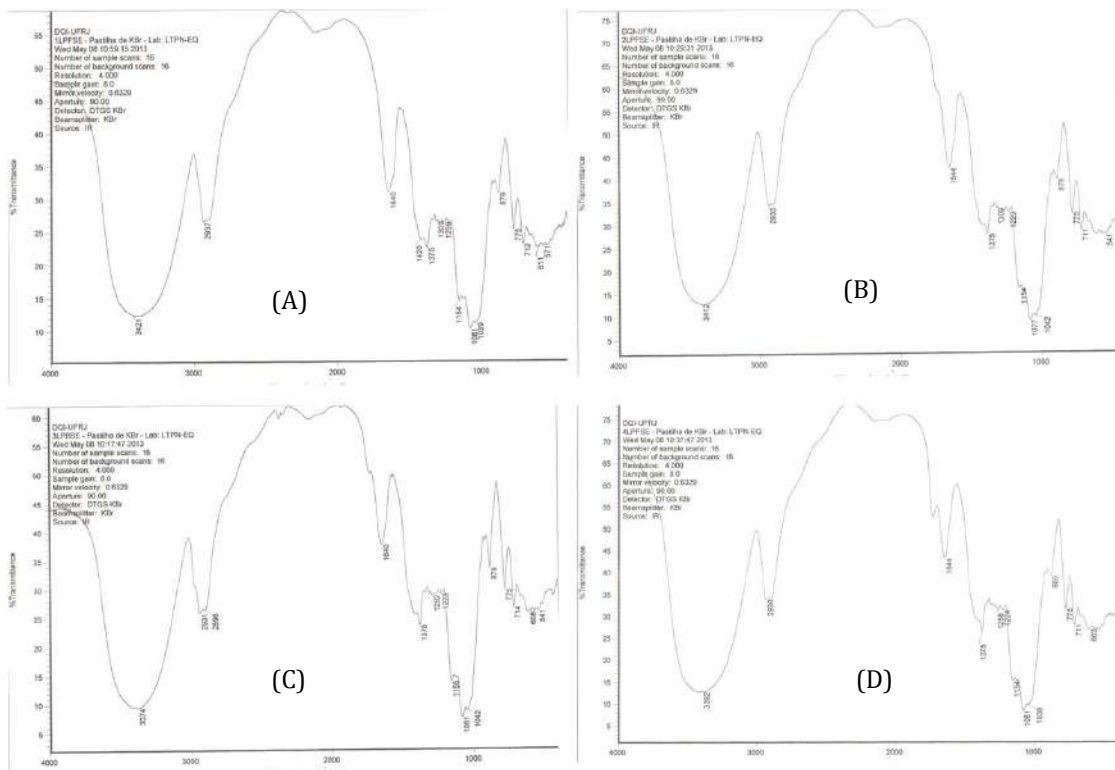


Figura 12 - espectros infravermelho da goma do cajueiro (A) obtida pelo método de Rinaldo-Milas, (B) com ajuste de pH da parte filme incolor do polissacarídeo, (C) da parte sólido branco do polissacarídeo e (D) com adição de ácido cítrico em excesso durante o processo de precipitação.

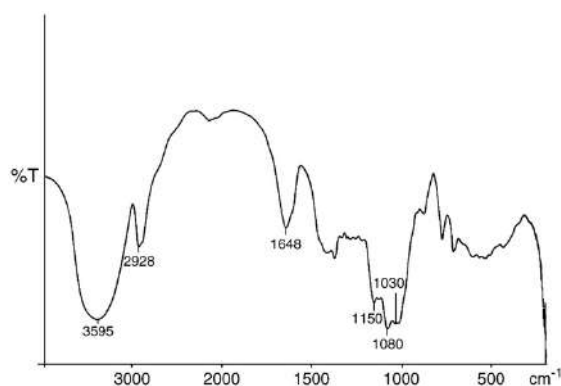


Figure 13 - Espectro IR goma do cajueiro feito por Silva et al (2010) Fonte: (Silva et al., 2010)

V.4 Reologia do Polissacarídeo

Nesta parte do projeto foram avaliadas as características reológicas do polissacarídeo do caju. Primeiramente, foi feito um estudo mais detalhado do polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas. Nesta etapa foi estudado seu comportamento em diferentes pH's e concentrações de NaCl.

Em um segundo momento, os resultados obtidos na primeira etapa foram comparados com medidas de viscosidade do polissacarídeo obtido pelo método de Rinaldo-Millas modificado.

V.4.1 Polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas

Foram preparadas diversas soluções do polissacarídeo do caju extraído pelo método Rinaldo-Millas em diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) e em diferentes pHs.

Dois estudos diferentes foram realizados : um planejamento de experimentos com duas variáveis (pH e %NaCl) e três pontos centrais, e um estudo completo com medidas experimentais a diferentes pHs e concentrações de NaCl.

V.4.1.1 Estudo estatístico

Para o estudo estatístico foi feito um estudo com um plano fatorial completo 2^2 com três pontos centrais.

Foi escolhida uma solução aquosa à 20% de polissacarídeo, concentração de comercialização do ativo (o polissacarídeo da goma de cajueiro). Os valores de pH e concentração de sal, assim como a viscosidade da solução, são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento de Experimentos para análise da dependência da viscosidade com o pH e a concentração salina

Amostra	[PS]	pH	[NaCl] (%)	Viscosidade (10E-3 Pa.s)
1	20%	3,5	0,00	8,66
2	20%	3,5	5,00	7,00
3	20%	6,5	2,50	6,05
4	20%	6,5	2,50	6,36
5	20%	6,5	2,50	6,36
6	20%	9,5	0,00	6,61
7	20%	9,5	5,00	5,95

Os resultados foram analisados no programa Statistica e estão apresentados na tabela 2:

Tabela 2 - Resultados do planejamento de experimentos 2² feito pelo software Statistica. Em vermelho estão os parâmetros significativos no modelo, e em preto os não significativos.

Effect	Std.Err. - PureErr	t(2)	p	-95,% - Cnf.Limt t	+95,% - Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. - Coeff.	-95,% - Cnf.Limt	+95,% - Cnf.Limt	
Mean/Interc.	6,713	0,068	99,233	0,00010	6,422	7,004	6,713	0,068	6,422	7,004
pH	-1,550	0,179	-8,660	0,01307	-2,320	-0,780	-0,775	0,089	-1,160	-0,390
[NaCl]	-1,160	0,179	-6,481	0,02299	-1,930	-0,390	-0,580	0,089	-0,965	-0,195
1 by 2	0,500	0,179	2,794	0,10781	-0,270	1,270	0,250	0,089	-0,135	0,635

Para avaliação do teste foi feita a hipótese $H_0 =$ os efeitos dos parâmetros não são significativos. Ou seja, a esperança do Efeito é igual a zero (i é o pH ou a concentração de sal, ou dos dois parâmetros combinados).

$$E(E_i) = 0$$

Para o nível de significância escolhido de 5%, a concentração de sal e o pH influenciam a viscosidade da solução. Esta conclusão é baseada no resultado do teste de Student (t_2), que, para os dois parâmetros, está acima (em modulo) do valor limite de não rejeição (2,8 a 5 graus de liberdade). Da mesma forma, o p-value encontra-se abaixo de 0,05 (limite de rejeição do modelo).

O teste nos indica, também, que a concentração de sal e o pH juntos (1by 2) parecem não influenciar a viscosidade da solução. Porém, o valor do t_2 de Student é muito próximo ao da rejeição. O gráfico da figura 14 mostra a diferença entre os valores previstos pelo modelo criado pelo Statistica e os valores observados. O modelo representa bem a realidade observada.



Figura 14 - Valores observados versus valores previstos pelo modelo criado no Statistica para a dependência da viscosidade com o pH e a concentração de sal da solução de polissacarídeo

A equação do modelo, em coordenadas reduzidas (entre -1 e 1), é:

$$\text{Viscosidade} = 6,713 - 0,775 * \text{pH} - 0,580 * [\text{NaCl}]$$

Para a construção desta equação o modelo foi suposto linear e só é válido para valores de pH entre 9,5 e 3,5 e para valores de concentração de NaCl entre 0% e 5% (p/v).

V.4.1.2 Estudo completo

No estudo completo foram feitos dois testes :

1. Variação da viscosidade a diversos valores de pH sem sal.
2. Variação da viscosidade a diversas concentrações de NaCl com pH fixo à 3,8 (pH do polissacarídeo em água, sem qualquer ajuste).

O Gráfico abaixo mostra a variação da viscosidade com a concentração de NaCl.

De acordo com o gráfico da figura 15, a concentração salina parece não influenciar a viscosidade da solução. Todas as medidas feitas estão dentro da barra de erros, e as medidas podem ser consideradas iguais.

O resultado obtido vai contra o teste estatístico, que sugeriu uma influência de coeficiente negativo de 0,58.

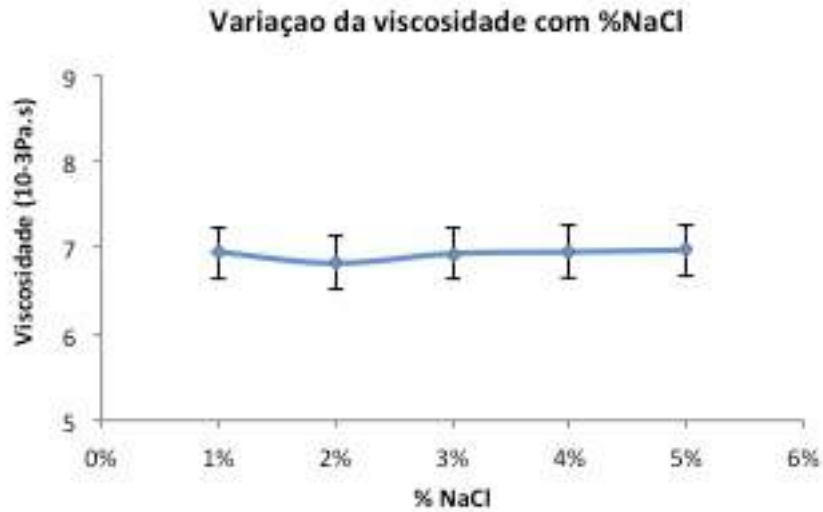


Figura 15 - Variação da viscosidade com concentração de NaCl

Entretanto, de acordo com o gráfico da figura 16, o pH parece ter uma influência na viscosidade da solução aquosa de polissacarídeo. Este resultado está de acordo com o teste estatístico feito anteriormente.

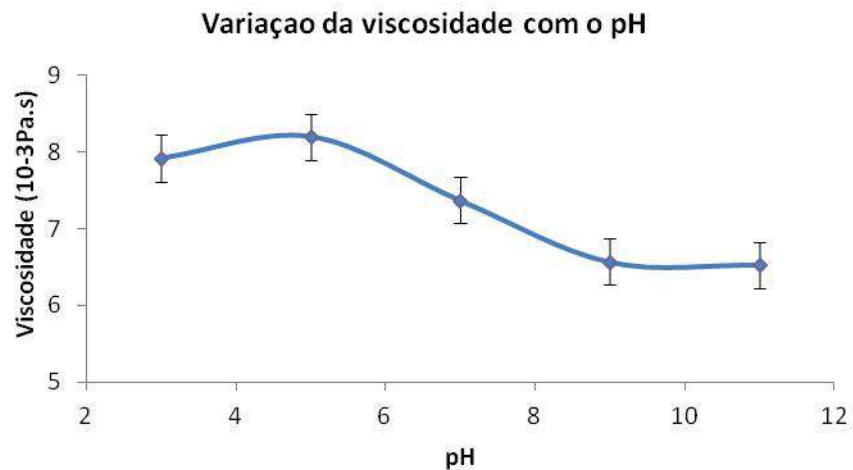


Figura 16 - Variação da viscosidade com o pH

V.4.1.3 Comparação entre o teste Estatístico e o estudo completo

Os gráficos comparativos entre os dois estudos podem ser vistos na figura 17:

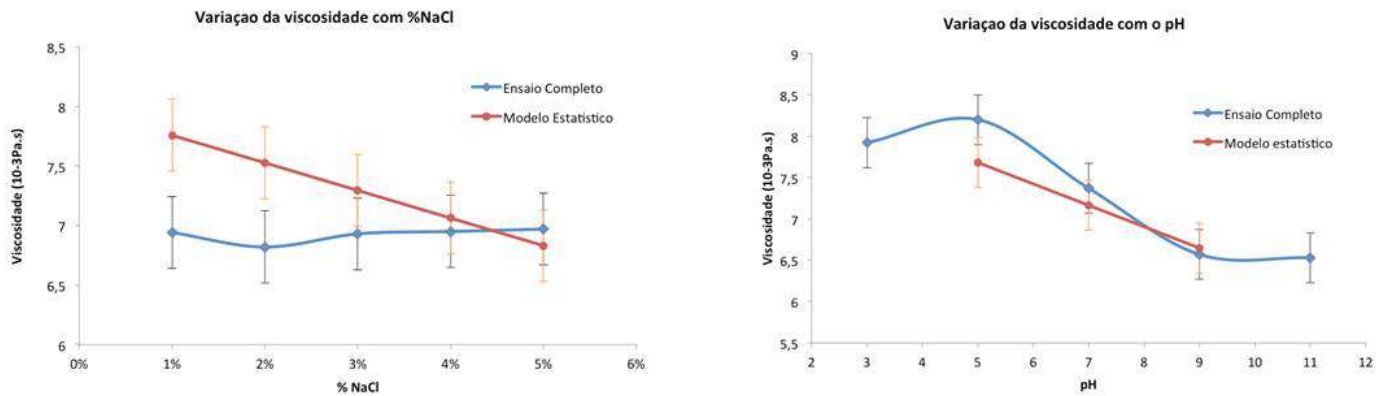


Figura 17 - Comparação entre o modelo estatístico (em vermelho) e o estudo completo (em azul) para pH e concentração de NaCl na solução de polissacarídeo do caju a 20%

Para o pH, tanto o teste estatístico quanto o estudo completo apresentam resultados semelhantes. Porém, para concentrações baixas de sal, os dois testes divergem. Esta diferença pode estar em algum possível erro experimental ou na não consideração de uma curvatura no modelo estatístico utilizado.

Os resultados levam à conclusão que o comportamento reológico da solução do polissacarídeo parece não mudar com concentrações de sal de até 5%.

No entanto, notamos que em pH's mais baixos a viscosidade é mais elevada (com decréscimo para pH's menores que 4). Este resultado explicaria a facilidade na filtração à pH's próximos da neutralidade durante a etapa de extração do polissacarídeo.

V.4.2 Polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas modificado

O polissacarídeo obtido pelo método de Rinaldo-Millas modificado apresentou uma coloração mais clara, aspecto mais vítreo e uma melhor solubilidade em água. Porém, a viscosidade da solução diminuiu, como mostra a figura 18.

Embora o comportamento dos dois polissacarídeos pareça o mesmo (um ligeiro aumento da viscosidade a pH 5), em toda a faixa de pH estudada a viscosidade da goma do cajueiro extraída pelo método de Rinaldo-Millas modificado é menor. Acreditamos que, durante o manuseio do pH nas fases de solubilização e precipitação da goma, possa ter ocorrido hidrólise parcial do polissacarídeo em açúcares menores. Essa quebra da molécula justificaria uma viscosidade mais baixa e a melhor solubilização em água observada.

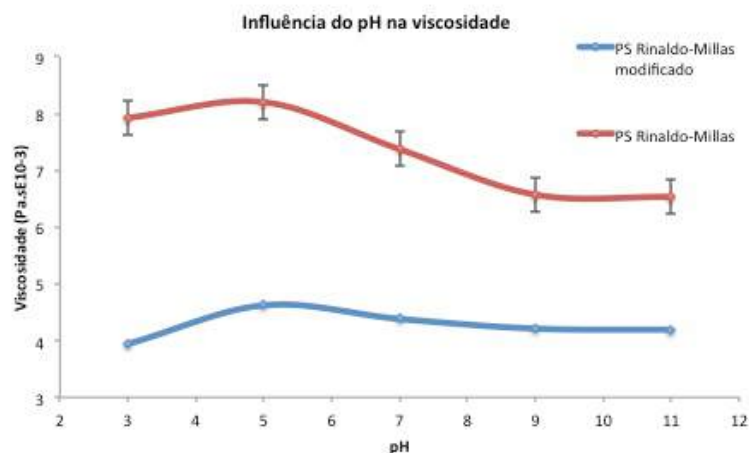


Figura 18 - Comparação da viscosidade do polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas (vermelho) e o obtido pelo método Rinaldo-Millas modificado (azul) a diferentes pH's.

V.5 Tensão Superficial e CMC

As medidas de tensão superficial são importantes para evidenciar o comportamento surfactante, ou não, do material estudado.

O polissacarídeo da goma do cajueiro é um surfactante pois diminui a tensão superficial da água e, como mostrado a seguir, forma agregados quando adicionados em uma concentração maior que 0,45% (p/v).

O cálculo da CMC foi feito aproximando a curva de tensão superficial VS concentração de polissacarídeo por duas retas, de inclinação diferente, e calculando a interseção, que é definida como a concentração micelar crítica. O cálculo da CMC é mostrado na figura 19 para o pH = 3,5.

O cálculo da CMC foi feito para o polissacarídeo obtido pelo método Rinaldo-Millas e em três pH's. O resultado pode ser visto na tabela 3. De acordo com os resultados, o pH não parece influenciar no valor da concentração micelar crítica, que é de, aproximadamente, 0,45% ou 9g/L.

Outra informação importante é a influência do pH na tensão superficial final da solução. Em pH's maiores, a tensão superficial após a CMC é maior, mais próxima da tensão superficial da água. Ou seja, se feita uma emulsão utilizando a goma do cajueiro, em pH's mais baixos esta seria mais estável (figura 20).

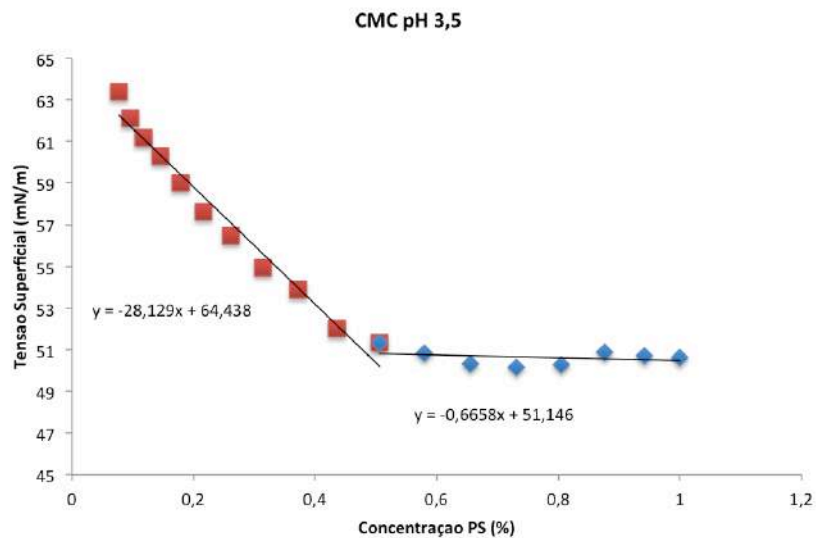


Figura 19 - Cálculo da CMC para uma solução de polissacarídeo de caju a pH = 3,5

Tabela 3 - Resultados dos testes de cálculo de CMC para o polissacarídeo do Caju nos três pH's de estudo

pH	CMC (%)
3,5	0,48
6,5	0,42
9,5	0,45

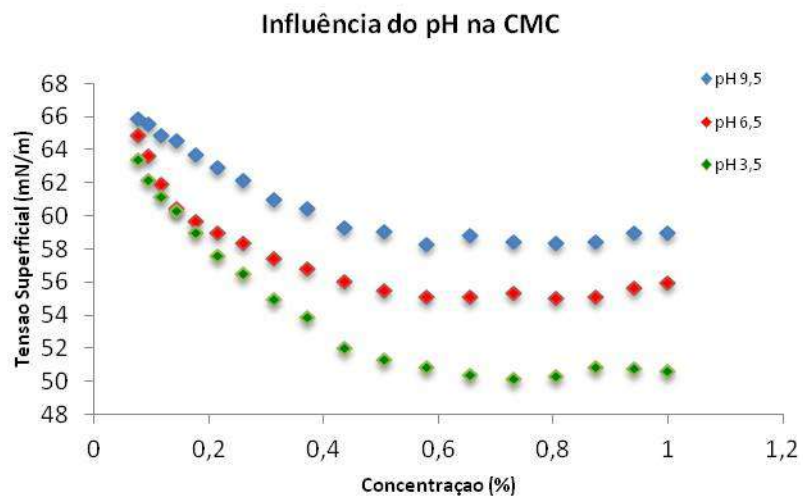


Figura 20 - Influência do pH na tensão superficial de uma solução de goma de cajueiro

V.6 Tensão Interfacial

A tensão interfacial entre o óleo mineral e uma solução a 1% de polissacarídeo do cajueiro a pH 6,0 foi de 17,5mN/m.

A tensão interfacial entre o óleo canola e uma solução a 1% de polissacarídeo do cajueiro a pH 6,0 foi de 15,5mN/m.

O Óleo vegetal, por ser mais polar que o mineral, apresentou uma tensão interfacial com a solução de goma mais baixa.

O pH 6,0 foi escolhido por ser próximo do pH da pele e ser largamente empregado em formulações cosméticas.

V.7 Formulação Cosmética

Com o objetivo de evidenciar as propriedades da goma do cajueiro, a formulação cosmética feita foi a mais simples possível. Foram estudadas oito fórmulas cujas composições estão listadas nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Composição das formulações feitas com óleo de canola

	CTRL 1	2	3	4
FASE A		%		
Goma de cajueiro	0	1	2	5
Água destilada	qsp	qsp	qsp	qsp
FASE B		%		
Álcool cetoestearílico (30/70)	2,5	2,5	2,5	2,5
Óleo de canola	4	4	4	4
Steareth 20	1	1	1	1
Neutralizante e acidulante		%		
NaOH e ácido cítrico (q.s.p) p/ pH=6,0	pH=6	pH=6	pH=6	pH=6

Tabela 5 – Composição das formulações feitas com óleo mineral USP 70

	CTRL 1 M	2M	3M	4M
FASE A				
				%
Goma de cajueiro	0	1	2	5
Água destilada	qsp	qsp	qsp	qsp
FASE B				
				%
Álcool cetosteárilico (30/70)	2,5	2,5	2,5	2,5
Óleo Mineral USP 70	4	4	4	4
Steareth 20	1	1	1	1
Neutralizante e acidulante				
				%
NaOH e ácido cítrico (q.s.p) p/ pH=6,0	pH=6	pH=6	pH=6	pH=6

Após 24h do preparo, todas as emulsões estavam aparentemente mantidas (estáveis). As oito formulações foram, então, submetidas a um teste de estabilidade acelerada em centrífuga. Neste, utiliza-se a força centrífuga para acelerar a sedimentação, cremação ou a coalescência do sistema, evidenciando, rapidamente, possíveis processos de instabilidade (Lima *et al.*, 2008).

Somente duas formulações sobreviveram ao teste estabilidade acelerada com centrífuga: CTRL 1 (controle com óleo vegetal) e a 4M (óleo mineral e 5% de goma do cajueiro).

Estudos anteriores do LTPN mostraram que as formulações estáveis contavam com a proporção de 1:1 de Laureth:Goma. Nas formulações, foi utilizado o Steareth que, apesar de ter a mesma função na formulação, pode ter uma interação diferente com a goma e os óleos.

Além disso, a goma utilizada no preparo das formulações foi a goma obtida pelo método de Rinaldo-Millas modificado. Segundo os resultados de reologia discutidos anteriormente, a possível quebra da molécula do polissacarídeo não só diminuiria a viscosidade da solução como também o poder emulsificante do polissacarídeo. Com isso, as formulações tenderiam a “quebrar” mais facilmente.

Formulações com óleo mineral, que é mais apolar que o óleo vegetal, são mais difíceis de serem preparadas e necessitam de emulsificantes mais fortes. Então, pode-se pensar que na formulação com mais goma de cajueiro junto com o steareth 20 (formulação 4M), tenha-se alcançado uma boa estabilidade.

As emulsões que não quebraram foram enviadas para a microscopia óptica e para reologia.

As figuras 21 e 22 mostram, respectivamente, as emulsões CTRL1 e 4M. Nota-se a presença de duas fases, sendo as gotas a fase oleosa e a fase contínua a matriz aquosa.

Na formulação CTRL1 o tamanho de gota é mais uniforme e a média do tamanho de gota foi entre 1,5µm e 6,5µm, indicando uma maior estabilidade da emulsão. A média foi feita com a medida de 100 fotos.

Para a formulação 4M o diâmetro de gota ficou entre 1,5 μ m e 10 μ m.



Figura 21 – Imagens da formulação CTRL1. Tamanho de gota entre 1,5 μ m e 6 μ m



Figura 22 – Imagens da formulação 4M. Tamanho de gota entre 1,5 μ m e 10 μ m

Na reologia foram feitos ensaios aplicando-se uma rampa positiva de taxa de cisalhamento, até 1000s⁻¹. Foram analisadas as duas formulações que não quebraram na centrifugação (CTRL 1 e 4M) e o controle com óleo mineral (CTRL 1M). Os resultados podem ser vistos na figura 23.

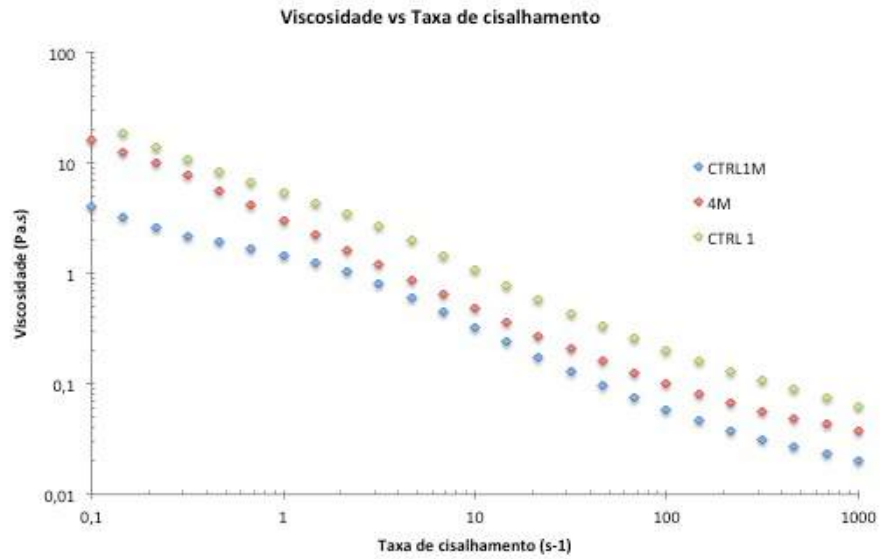


Figura 23 – Curva de viscosidade vs taxa de cisalhamento

O comportamento de todas as formulações é relativo a materiais pseudoplásticos, onde há uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é típico em cremes e emulsões cosméticas.

Capítulo VI - Conclusões

A exploração do cajueiro no Brasil, hoje, se limita ao fruto e à castanha. Como um estudo de oportunidade, mostramos nesse trabalho que existe um mercado para a goma do cajueiro, que viria como substituinte à goma arábica.

O método Rinaldo-Millas para extração do polissacarídeo do cajueiro parece ser o melhor método disponível na literatura. Ainda assim, modificações feitas neste método resultaram numa goma com solubilidade melhorada em uma faixa mais ampla de pH e também mais limpa. Apesar disso, soluções da goma obtida pelo método Rinaldo-Millas em concentrações equivalentes apresentam maior viscosidade, sugerindo uma hidrólise parcial do polissacarídeo. Em todo caso, outras aplicações podem ser estudadas em que a capacidade de doar viscosidade não seja o principal objetivo, por exemplo quando sua atividade microbiológica for evidenciada.

O polissacarídeo do cajueiro é conhecido por suas propriedades co-emulsionantes e tensoriais. Ele sozinho não é capaz de emulsionar um sistema óleo em água, mas, quando em cooperação com outro emulsificante, é capaz de interferir positivamente na estabilidade da emulsão, além de permitir que se utilize menos do tensoativo sintético, tornando a formulação mais ecológica.

As formulações que resistiram à centrifugação apresentaram um comportamento pseudoplástico e escoam com facilidade, fluindo já com taxas de cisalhamento de 10s^{-1} . Este comportamento pode sugerir a utilização da goma de cajueiro para fabricação de emulsões cosméticas mais líquidas, armazenadas em frascos com válvulas pump ou spray.

A utilização de válvulas spray requer o estudo do comportamento reológico até taxas de cisalhamento mais altas (até 5000s^{-1}). Próximos estudos sobre a goma do cajueiro podem seguir essa linha de raciocínio ou explorar a interação da goma do cajueiro com outros emulsificantes.

O objetivo do estudo de uma formulação sem muitos ingredientes foi estudar a capacidade da goma do cajueiro como co-emulsificante. Se a goma do cajueiro é capaz de co-emulsionar uma formulação simples, provavelmente funcionaria igualmente como co-emulsificante em sistemas mais complexos, com mais ingredientes.

Finalmente, propomos também um estudo mais aprofundado da interação do polissacarídeo exsudado do tronco do cajueiro com outros óleos, assim como uma análise mais detalhada com mais ensaios reológicos e de estabilidade.

Referências Bibliográficas

ANDRADE, K. C. S.; DE CARVALHO, C. W. P. Prospecção de aplicações industriais da goma de cajueiro. **Trabalho apresentado no V Fórum de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro**, 2010.

ARAÚJO, I. M. S. et al. Contribution of the cashew gum (*Anacardium occidentale* L.) for development of layer-by-layer films with potential application in nanobiomedical devices. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1588-1593, 8/1/ 2012. ISSN 0928-4931.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493112001671> >.

BOLMSTEDT, U. **Viscosity & Rheology Theoretical and practical considerations in liquid food processing**. *New Food*: Russel Publishing Ltd. 3 2000.

COSTA, S. M. O.; PAULA, R. C. M. D.; RODRIGUES, J. F. Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale* L). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 3, 1993.

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

DE PAULA, R. C. M.; RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, n. 3, p. 177-181, // 1995. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014486179500006S> >.

LEITE, L. A. D. S.; PESSOA, P. F. A. D. P. Cultivo do cajueiro no Nordeste brasileiro: o agronegócio caju. **Trabalho apresentado no 12º AGRINORDESTE, realizado nos dias 22 e 23 de setembro de 2004, em Olinda-PE**, 2004.

LIMA, C. G. et al. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões O/A contendo óleo de babaçu (*Orbignya oleifera*). **Revista Brasileira de Farmacia**, v. 89, n. 3, 2008.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, I. E. C. E. AliceWEB2. 06/2013 2013. Disponível em: < <http://aliceweb2.mdic.gov.br> >. Acesso em: 15/06/2013.

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescida de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginoide (celulite)**. 2006. 181 (Mestrado). Universidade de São Paulo

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, n. 6, p. 501-506, 11// 1999. ISSN 0268-005X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X99000351> >.

_____. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, v. 357–358, n. 0, p. 9-13, 8/14/ 2000. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603100003580> >.

NIE, S.-P. et al. A further amendment to the classical core structure of gum arabic (Acacia senegal). **Food Hydrocolloids**, v. 31, n. 1, p. 42-48, 5// 2013. ISSN 0268-005X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1200210X> >.

PESSOA, P. F. D. P.; BANDEIRA, C. T. Goma do Cajueiro: Nava alternativa de renda para a cajucultura nordestina. **Caju Informativo**, n. Ano VI, nº1, 1993.

SALIM, V. M. M. et al. **Fenômenos Interfaciais - Escola Piloto 2005**: PEQ - COPPE 2005.

SARUBBO, L. A. et al. New aqueous two-phase system based on cashew-nut tree gum and poly(ethylene glycol). **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 743, n. 1–2, p. 79-84, 6/23/ 2000. ISSN 0378-4347. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378434799005162> >.

SHAW, D. J. **Introdução a química dos colóides e de superfícies**. Sao Paulo: E. Blücher, 1975.

SILVA, D. A. et al. Characterization of crosslinked cashew gum derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 16-26, 10/5/ 2006. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706001007> >.

SILVA, T. M. et al. Study of the cashew gum polysaccharide for the horseradish peroxidase immobilization — Structural characteristics, stability and recovery. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 4, p. 526-530, 5/10/ 2010. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493110000184> >.

VITORINO FILHO, R. N. L. **USO DE POLISSACARÍDEO EXTRAÍDO DO EXSUDATO DE CAJUEIRO (Anacardium occidentale L.) NA TERAPÊUTICA TÓPICA DE FERIDAS** 2011. 66 (Mestre em Ciências). Universidade federal do Piauí

YADAV, M. P. et al. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 2, p. 297-308, 3// 2007. ISSN 0268-005X.

Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X06000944> >.