

ALANE RAFAELA COSTA RIBEIRO

EXTRAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS DA GOMA DO CAJUEIRO (*Anacardium occidentale* L.) E DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÃO DE CINAMALDEÍDO ATRAVÉS DE ULTRASSOM

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Nilda de Fátima Ferreira Soares

Coorientadores: José Carlos Baffa Júnior
Maria do S. Rocha Bastos
Taíla Veloso de Oliveira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

R484e
2022

Ribeiro, Alane Rafaela Costa, 1987-

Extração de polissacarídeos da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e desenvolvimento de nanoemulsão de cinamaldeído através de ultrassom / Alane Rafaela Costa Ribeiro. – Viçosa, MG, 2022.

1 tese eletrônica (194 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Nilda de Fátima Ferreira Soares.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Tecnologia de Alimentos, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.712>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Ultrassom - Aplicações científicas. 2. Polissacarídeos.
3. Biomoléculas. 4. Macromoléculas. 5. Aldeídos. 6. Caju.
I. Soares, Nilda de Fátima Ferreira, 1960-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos. III. Título.

CDD 22. ed. 620.11274

Bibliotecário(a) responsável: Euzébio Luiz Pinto CRB-6/3317

ALANE RAFAELA COSTA RIBEIRO

EXTRAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS DA GOMA DO CAJUEIRO (*Anacardium occidentale* L.) E DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÃO DE CINAMALDEÍDO ATRAVÉS DE ULTRASSOM

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 23 de agosto de 2022.

Assentimento:


Alane Rafaela Costa Ribeiro

Autora

Documento assinado digitalmente



NILDA DE FATIMA FERREIRA SOARES

Data: 23/11/2022 08:50:33-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

Nilda de Fátima Ferreira Soares
Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte imensurável e inesgotável de amor, por oportunizar-me a reencarnação e possibilidade de evoluir por meio de provas e expiações!

A espiritualidade superior por apontar caminhos nos momentos difíceis.

Aos meus amados pais, Aloísio e Livia, pelo recebimento e tutela desta alma, com dedicação em toda a sua plenitude para o meu bem-estar, proteção e felicidade.

À minha irmã Taciele, por ser minha coluna, pilar de sustentação, pelo seu amor, cuidado, generosidade e acolhimento. A sua presença é indispensável em minha vida e sem dúvida foi muito bem planejada pela espiritualidade superior! Uma pela outra, SEMPRE!

Ao meu amado filho Chicó Machado, fonte de um amor grandioso demais e impossível de ser descrito em palavras! A sua existência material acalma e alimenta o meu coração dos melhores sentimentos!

Ao meu amado avô, José Messias (*in -memoriam*), pelos seus ensinamentos, força e acolhimento!

À minha família em toda a sua totalidade, especialmente aos meus afilhados, M^a Eduarda e Rafael!

Aos amigos que a graduação na Universidade Federal de Sergipe oportunizou-me e os quais carrego presentes em minha vida desde então, Gleice, Erick (Darling!), Rafaela e Fernanda, como é bom ter amigos como vocês!!!!!!

As amigadas construídas na Universidade Federal de Viçosa e no Laboratório de Embalagens, Adassa, Clésia, Michele, Miriane, Pedro, Nelson, Lina, Marina, Mari, Willian, Laura, José Osvaldo, Iago, a convivência salutar com vocês foi essencial para a construção desse trabalho!

Às amigas, Jake e Samiris, é uma alegria muito grande tê-las em minha vida, sinto-me eternamente agraciada!

À minha irmã de alma e coração, Laís, agradeço as forças do bem por tê-la em minha vida, por segurar na minha mão em diversos momentos! Obrigado por não desistir de mim e todo amor, lealdade e acolhimento de sempre!

Ao Fernando, eterno Fefe, pela amizade, gentileza e disponibilidade em auxiliar-me sempre que requisitado!

Aos membros do Centro Espírita Camilo Chaves-Viçosa, pelo acolhimento, vibrações fraternais durante as reuniões e atendimento fraterno, bases essenciais para o meu fortalecimento espiritual!

Ao Oziel, Israel e demais colaboradores no fornecimento do exsudato do cajueiro, sem o auxílio de vocês eu não teria esse recurso natural disponível para a construção deste estudo!

Aos professores Arêdes, Edmar, Paulo Stringheta, por permitirem parte da execução dos experimentos em seus respectivos laboratórios.

À professora Nilda de Fátima Ferreira Soares, pela orientação e suporte.

À professora Taíla Velosos de Oliveira, pela coorientação, amizade e contribuições durante a realização deste trabalho.

Ao professor José Carlos Baffa Júnior, pela coorientação, pelos ensinamentos e grandiosa contribuição.

À pesquisadora Maria do Socorro Rocha Bastos, pela coorientação e contribuição com o desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela possibilidade de realizar o Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Minha eterna, singela e sincera gratidão!

RESUMO

RIBEIRO, Alane Rafaela Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Extração de polissacarídeos da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e desenvolvimento de nanoemulsão de cinamaldeído através de ultrassom.** Orientadora: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Coorientadores: José Carlos Baffa Júnior, Maria do Socorro Rocha Bastos e Taíla Veloso de Oliveira.

O ultrassom de alta intensidade (UAI) têm sido descrito como uma tecnologia “verde”, emergente e promissora para aplicação em múltiplos processos químicos, cuja aplicação se estende, desde adjuvante na extração de biomacromoléculas até no preparo de sistemas coloidais. No entanto, não há relatos na literatura da aplicação dessa tecnologia na obtenção de carboidratos (CT) e extrato seco total (EST) do exsudato da *Anacardium occidentale* L., assim como do processo de elaboração de uma nanoemulsão de cinamaldeído (NNC). Diante do exposto, o objetivo central deste trabalho foi investigar a versatilidade da aplicação do UAI nos processos extrativos de polissacarídeos do exsudato da *Anacardium occidentale* L. e de elaboração de nanoemulsão de cinamaldeído, assim como otimizar as variáveis operacionais específicas e inerentes a cada processo, fornecendo assim, informações úteis para a obtenção dos produtos (CT e EST) e sistema (NNC) supracitados, oportunizando desse modo um melhor aproveitamento da tecnologia empregada na obtenção de produtos de alto valor e amplo interesse. Para a execução do estudo proposto, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR), por meio do delineamento composto central rotacional (DCCR) como ferramenta estatística para a modelagem matemática e predição das variáveis operacionais que exercem efeito potencial no processo de extração de carboidratos e extrato seco total do exsudato da *Anacardium occidentale* L., assim como no processo de elaboração de uma nanoemulsão de cinamaldeído. Os resultados da extração assistida por ultrassom (EAU) de CT e EST propôs como condições ideais, via função de desejabilidade, foram 720 W, 45 min, 30°C e 25 mL.g⁻¹. O teste T detectou diferença significativa ($p < 0,05$) ao comparar o método clássico e o assistido por ultrassom, este último promoveu incrementos de 7% e 3,31% para CT e EST, além de ter proporcionado uma redução significativa do tempo de processamento e manutenção da composição monossacarídica, das propriedades físico-químicas, do perfil estrutural, microestrutural e morfológico típico

dessas macromoléculas do exsudato da *Anacardium occidentale* L. Com relação ao processo de elaboração da NNC assistido por ultrassom, foi observado que, independentemente do tempo ultrassônico utilizado na sonicação, os menores valores para o diâmetro hidrodinâmico e a turbidez das nanoemulsões, foram obtidos em condições otimizadas com baixa amplitude da potência ultrassônica. As NNC foram caracterizadas como monodispersas, devido ao baixo índice de polidispersidade, observou-se ainda que os teores de compostos fenólicos totais foram preservados durante o processo de obtenção, aliado a isso, foi identificada uma considerável atividade antibacteriana das NNC contra os seguintes microrganismos, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua* e *Salmonella choleraesuis*. Logo, foi possível, por meio da MSR, propor as condições operacionais ideais, tanto para a extração de CT e EST, quando para o preparo do sistema coloidal descrito como NNC. De modo geral, os resultados foram satisfatórios e direcionaram os processos assistidos por ultrassom sob condições otimizadas e confirmaram a versatilidade e potencial tecnológico do UAI aplicado em diferentes sistemas.

Palavras-chave: Biomacromolécula. Nanoemulsão. Otimização. Ultrassom.

ABSTRACT

RIBEIRO, Alane Rafaela Costa, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2022. **Extraction of polysaccharides from cashew gum (*Anacardium occidentale* L.) and development of cinnamaldehyde nanoemulsion by ultrasound.** Advisor: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Co-advisors: José Carlos Baffa Júnior, Maria do Socorro Rocha Bastos e Taíla Veloso de Oliveira.

High-intensity ultrasound (UAI) has been described as a "green" technology, emerging and promising to apply in multiple chemical processes, which can be used as application extends from adjuvant in the extraction of biomacromolecules and for preparation of colloidal systems. However, there are no reports in the literature using ultrasound to obtain carbohydrates (TC) and total dry extract (TDS) from the exudate of *Anacardium occidentale* L., as well as of the elaboration process of a cinnamaldehyde nanoemulsion (NNC). In this context,, the main objective of this work was to investigate the versatility of the application of UAI in the extraction processes of polysaccharides from the exudate of *Anacardium occidentale* L. and the elaboration of cinnamaldehyde nanoemulsion, as well as to optimize the specific operational variables inherent to each process, thus providing useful information for obtaining the products (CT and EST) and system (NNC) mentioned above, thus providing a better use of the technology used to obtain products of high value and broad interest. For the execution of the proposed study, the response surface methodology (RSM) was used, through the central composite rotational design (DCCR) as a statistical tool for mathematical modeling and prediction of operational variables that exert potential effect on the extraction process of carbohydrates and total dry extract from the exudate of *Anacardium occidentale* L., as well as in the elaboration process of a cinnamaldehyde nanoemulsion. The results of ultrasound-assisted extraction (UAE) of CT and EST proposed as optimal conditions, via desirability function, were 720 W, 45 min, 30°C, and 25 mL.g⁻¹. The T test detected significant difference ($p < 0.05$) when comparing the classical method and the ultrasound-assisted one, the latter promoted increments of 7% and 3.31% for CT and EST, besides having provided a significant reduction in processing time and maintenance of the monosaccharide composition, physicochemical properties, structural, microstructural, and morphological profile typical of these macromolecules from the exudate of *Anacardium occidentale* L.

Regarding the ultrasound-assisted NNC elaboration process, it was observed that, regardless of the ultrasonic time used in sonication, the lowest values for hydrodynamic diameter and turbidity of the nanoemulsions, were obtained under optimized conditions with low amplitude of ultrasonic power. The CNN were characterized as monodisperse, due to the low polydispersity index, it was also observed that the contents of total phenolic compounds were preserved during the process of obtaining, together with this, a considerable antibacterial activity of the CNN was identified against the following microorganisms, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua* and *Salmonella choleraesuis*. Therefore, it was possible, by means of MSR, to propose the optimal operational conditions, both for the extraction of CT and TSS, and for the preparation of the colloidal system described as NNC. Overall, the results were satisfactory and directed the ultrasound-assisted processes under optimized conditions and confirmed the versatility and technological potential to apply UAE in different systems.

Keywords: Biomacromolecule. Nanoemulsion. Optimization. Ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1.** Interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) entre as moléculas de água e os grupos funcionais (hidroxilas) do biopolímero.....27
- Figura 2.** Exsudato do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.).....38
- Figura 3.** Fragmento da estrutura elucidada da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale* L). *R* representa D-manose, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligação 1,2. *R'* representa D-glicose (glu) ou ácido D-glucurônico (glu. a.), e Gal representa galactose.....38
- Figura 4.** Etapas do processo de isolamento da goma de cajueiro pelos métodos: **A**= Rinaudo-Milas e **B**= Anderson.....43
- Figura 5.** Etapas do processo de purificação da goma de cajueiro: **A** = Primeira Purificação; **B** = Segunda Purificação e **C** = Liofilização.....44
- Figura 6.** Representação esquemática do mecanismo de cavitação acústica.....48

CAPÍTULO II

- Figura 1.** Diagrama de Pareto para os efeitos estimados dos termos lineares, quadráticos e de interação da potência nominal (PN), tempo ultrassônico (TU), temperatura de extração (TE), razão líquido: sólido (L:S) no teor de carboidratos totais (A) e extrato seco total (B) na extração assistida por ultrassom. A linha pontilhada ($p = 0,05$) indica a significância dos efeitos absolutos, com 95% de probabilidade.....96
- Figura 2.** Gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados padronizados a 95% de probabilidade para o rendimento percentual em termos de carboidratos totais (A) e extrato seco total (B) da EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L. PN (potência nominal); TE (temperatura de extração); TU (tempo ultrassônico); L:S (razão líquido: sólido). L: termo linear; Q: termo quadrático. ■ – interações; ○ – efeitos principais.....96
- Figura 3.** Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Temperatura de Extração (TE). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.....98
- Figura 4.** Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Tempo Ultrassônico (TU). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.....103
- Figura 5.** Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato

da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Razão Líquido: Sólido (L: S). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.....107

Figura 6. Superfície de resposta para o rendimento em termo de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Temperatura de Extração (TE) * Tempo Ultrassônico (TU) A-B: Superfície 3D e 2D para o teor de EST%.....112

Figura 7. Otimização simultânea usando a função de desejabilidade para maximização das respostas experimentais compostas pelos percentuais mássicos de Carboidratos Totais (CT) e Extrato Seco Total (EST). * PN (Potência Nominal, W); TE (Temperatura de Extração, °C); TU (Tempo Ultrassônico, min); L:S (Razão líquido: sólido, mL.g⁻¹)115

CAPÍTULO III

Figura 1. Espectros FT-IR do exsudato da *A. occidentale* L. (a) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) e extração assistida por ultrassom (c).....136

Figura 2. Difrátogramas de raios-x do exsudato da *A. occidentale* L. (a) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) e extração assistida por ultrassom (c).....138

Figura 3. Micrografias obtidas por MEV para a resina bruta (RB) e os extratos polissacarídicos obtidos por extração convencional (EC) e assistida por ultrassom (EAU). RB magnificação de 50x (A1), 100x (A2) e 300x (A3). Extrato por EC com magnificação de 50x (B1), 100x (B2) e 300x (B3) e Extrato por EAU com magnificação de 50x (C1), 100x (C2) e 300x (C3)140

Figura 4. Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e suas derivadas (DTG) (b). Resina bruta (— RB), Extração convencional (— EC) e extração assistida por ultrassom (— EAU) Curvas Calorimétrcas da resina bruta (a) (RB) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) (EC) e pela extração assistida por ultrassom (c) (EAU).....142

Figura 5. Curvas Calorimétrcas da resina bruta (a) (RB) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) (EC) e pela extração assistida por ultrassom (c) (EAU).....144

■

CAPÍTULO IV

Figura 1. Modelo estatístico polinomial de segunda ordem ajustado ($p < 0.05$) para o D_H das nanoemulsões do DCCR em função da variável preditora AP.....167

Figura 2A. Modelo estatístico polinomial de segunda ordem ajustado ($p < 0.05$) para a T das nanoemulsões do DCCR em função da variável preditora AP.....173

Figura 2B. Imagem das nanoemulsões* dispersas na água desionizada antes da análise de turbidez.....173

Material Suplementar	189
Figura 3A. Imagens dos halos de inibição de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	189
Figura 3B. Imagens dos halos de inibição de <i>Escherichia coli</i>	190
Figura 3C. Imagens dos halos de inibição de <i>Staphylococcus aureus</i>	190
Figura 3D. Imagens dos halos de inibição de <i>Listeria innocua</i>	191
Figura 3E. Imagens dos halos de inibição de <i>Salmonella choleraesuis</i>	192

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Classificação dos polissacarídeos naturais.....	23
Tabela 2. Características estruturais e propriedades físico-químicas de gomas naturais.....	26
Tabela 3. Propriedades técnico-funcionais e aplicação das gomas naturais na indústria de alimentos.....	34
Tabela 4. Composição monossacarídica da goma de cajueiro (GC) (<i>Anacardium occidentale</i> L.) de diferentes regiões geográficas.....	39
Tabela 5. Análise comparativa da extração sólido-líquido convencional (S-L) e assistida por ultrassom (EUA) em estudos recentes.....	47
Tabela 6. Principais fenômenos físicos ocasionados pela extração assistida por ultrassom (EAU) e seus respectivos efeitos.....	49
Tabela 7. Estudos de otimização da extração e purificação da goma de cajueiro.....	51
Tabela 8. Aplicações Potenciais da Goma de Cajueiro na Indústria de Alimentos.....	55

CAPÍTULO II

Tabela 1. Variáveis independentes nas escalas codificadas e reais e seus respectivos níveis no DCCR para a otimização da extração de carboidratos e extrato seco total do exsudato da <i>Anacardium occidentale</i> L.)	87
Tabela 2. Matriz do DCCR e as variáveis respostas experimentais e preditas, expressas em termos percentuais de carboidratos totais (CT %) e extrato seco total (EST %) extraídos do exsudato da <i>Anacardium occidentale</i> L.....	91
Tabela 3. ANOVA dos efeitos estimados e modelos polinomiais de segundo grau completo da MSR para o teor de carboidratos totais e extrato seco total obtidos por EAU do exsudato da <i>Anacardium occidentale</i> L.....	92
Tabela 4. Predição de Múltiplas Respostas pela função de desejabilidade.....	115

CAPÍTULO III

Tabela 1. Composição monossacarídica em base seca (b.s.), do exsudato da <i>Anacardium occidentale</i> L. e dos extratos obtidos pela EAU e EC.....	134
--	-----

CAPÍTULO IV

Tabela 1. Variáveis independentes nas escalas codificadas e reais e seus respectivos níveis no DCCR para a otimização da nanoemulsão de cinamaldeído.....	158
Tabela 2. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental PZ. Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	164
Tabela 3. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental D _H . Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	166
Tabela 4. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental PDI. Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	169
Tabela 5. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental CFT. Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	171
Tabela 6. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental T. Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	171
Tabela 7. Teste de Tukey a 95% de probabilidade para os valores médios da caracterização físico-química dos sistemas coloidais em diferentes etapas do protocolo experimental de obtenção. Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	174
Tabela 8. Diâmetro médio dos halos de inibição para a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , a <i>Escherichia coli</i> , a <i>Staphylococcus aureus</i> , a <i>Listeria innocua</i> e a <i>Salmonella choleraesuis</i> . Os dados são média ± desvio padrão, n = 2.....	176
Tabela 9. Correlação de Pearson (r) entre as propriedades** coloidais, ópticas, composição bioativa e atividade antibacteriana <i>in-vitro</i> das nanoemulsões do DCCR.....	182

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	15
CAPÍTULO I – Polissacarídeos: Exsudato da <i>Anacardium occidentale L.</i> como fonte natural e abordagem teórica da extração, purificação, caracterização estrutural e aplicação	18
CAPÍTULO II – Extração de carboidratos totais e extrato seco total assistida por ultrassom do exsudato de cajueiro (<i>Anacardium occidentale L.</i>): PARTE 1: Modelagem matemática, otimização e validação empírica para um novo método de extração	82
CAPÍTULO III – Extrato aquoso assistido por ultrassom e método convencional do exsudato de cajueiro (<i>Anacardium occidentale L.</i>): PARTE 2: Análise comparativa da caracterização estrutural, molecular e microscópica.....	128
CAPÍTULO IV – Nanoemulsão de Cinamaldeído Assistida por Ultrassom: Otimização das Variáveis Operacionais, Propriedades Coloidais e Atividade Antibacteriana <i>in-vitro</i>	151
CONCLUSÃO GERAL	194

INTRODUÇÃO GERAL

O ultrassom (US) é usualmente definido como ondas mecânicas propagadas em meio elástico com frequências sonoras superiores ao limite audível do ouvido humano (> 20 kHz). O ultrassom de alta intensidade (UAI) é descrito extensivamente na literatura como um recurso tecnológico emergente, eficiente e sustentável, com potencial aplicação nas áreas biomédica, alimentícia, química, farmacêutica, materiais, dentre outras (Gallo, Ferrara e Naviglio, 2018).

Em alimentos, a utilização do UAI como adjuvante para a extração de biomacromoléculas de interesse tecnológico, a exemplo dos carboidratos e polissacarídeos, aliado ainda a produção de sistemas coloidais cineticamente estáveis, a exemplo das nanoemulsões, vem ganhando destaque nas últimas décadas. Isso ocorre em virtude do desempenho que o UAI vêm apresentando nos processos de obtenção dos produtos de interesse. Na área da extração de biomacromoléculas, essa tecnologia tem sido reportada como um recurso de elevada eficiência na maximização dos processos difusivos, implicando na maximização dos rendimentos mássicos, redução dos custos operacionais, do tempo, da temperatura do processo, mantendo ainda a composição química típica dos analitos de interesse, ou até mesmo melhorando a atividade biológica das macromoléculas extraídas de recursos genéticos naturais. No entanto, não há até então, relatos na literatura da aplicação dessa tecnologia na extração das biomacromoléculas do *Anacardium occidentale* L., essas, apesar de descritas por seu elevado valor biológico e propriedades técnico-funcionais, são até então obtidas por aplicação de metodologias clássicas, que oneram os custos produtivos e muitas vezes incorrerem em rendimentos insatisfatórios.

No campo do desenvolvimento de sistemas de entrega de compostos bioativos, as nanoemulsões assistidas por UAI têm apresentado uma longa estabilidade cinética, graças ao aporte energético e efeitos da cavitação acústica que o UAI produz no sistema reacional, com uma significativa redução na escala de tamanho do componentes que integralizam o sistema em escala macro/ micro para a escala nanométrica, reduzindo substancialmente o diâmetro hidrodinâmico dos compostos, mantendo ou até mesmo potencializando a bioatividade do componente nutracêutico e reduzindo os efeitos degradativos e oxidativos que o ambiente exerce

nestes, prologando assim a atividade biológica e funcional desses sistemas coloidais de entrega. No entanto, até o presente momento todas as atenções têm sido concentradas na otimização da composição mássica desses sistemas, bem como na natureza química dos tensoativos e demais componentes com atividade surfactante ou estabilizante, incorrendo em lacunas no campo dos efeitos possivelmente desempenhados pelas variáveis operacionais na obtenção desses importantes sistemas coloidais de entrega.

É importante discorrer ainda, que o desempenho do UAI é fortemente impactado pelo tipo de reator ultrassônico/ geometria e disposição dos elementos sonoquímicos que constituem esses sistemas, assim como pelas condições operacionais aplicadas ao processo, tais como frequência, potência, temperatura, tempo, pressão, volume reacional, natureza química e propriedades termofísicas desse meio reacional, dentre outros. Assim, é imprescindível o estudo investigativo dos efeitos que esses elementos/ variáveis ocasionam nos produtos obtidos dos processos assistidos por ultrassom (PAU).

Essa análise investigativa precisa ser realizada levando em consideração que as matrizes alimentícias são sistemas de constituição complexa e dinâmica e que assim sendo, requerem estudos direcionados às especificidades químicas de cada tipo de matriz, com uma condução do processo analítico sistemático e delimitado a cada sistema, e que explorem minuciosamente os efeitos simultâneos exercidos pelas variáveis preditoras inerentes aos processos, usualmente descritos na literatura como fortemente impactados pela combinação simultânea dos efeitos estimados de cada variável envolvida. Isso leva ao desenvolvimento e aplicação de ferramentas estatísticas que auxiliam na otimização das condições operacionais avaliadas, e ainda promovem uma redução do tempo necessário para a execução de processos experimentais laboriosos e redução dos custos financeiros para a execução deles. Nesse cenário a metodologia de superfície de resposta (MSR) vem sendo amplamente utilizada com sucesso para a otimização de PAU, ao propor modelos matemáticos que predizem com elevado grau de adequacidade a estimativa dos efeitos principais e combinados das variáveis preditoras do processo. No entanto, existe uma escassez de estudos que proponham uma análise investigativa, associada ainda a MSR dos fatores operacionais envolvidos na utilização de uma tecnologia sustentável e emergente, descrita como “extração assistida por ultrassom” de

biomacromoléculas obtidas do exsudato da *Anacardium occidentale* L., assim como do processo de elaboração de uma nanoemulsão de cinamaldeído.

Diante do exposto, esse trabalho teve como objetivo, fornecer informações úteis acerca da versatilidade dos processos assistidos por ultrassom de alta intensidade, com relação ao desenvolvimento de protocolos experimentais sob condições otimizadas para sistemas múltiplos, com ênfase na obtenção de elevados rendimentos de biomacromoléculas, a exemplo dos carboidratos totais do exsudato da *Anacardium occidentale* L., assim como a elaboração de sistemas de entrega contendo cinamaldeído, um composto bioativo com atividade biológica e antimicrobiana reconhecidas. Oportunizando dessa forma um maior aproveitamento dessa tecnologia emergente, sobretudo para a indústria de alimentos e farmacêutica.

Referência Bibliográfica

Gallo, M., Ferrara, L., Naviglio, D. Application of ultrasound in food science and technology: A perspective. **Foods**, v. 7, n.10, p. 164, 2018.

CAPÍTULO I

Polissacarídeos: Exsudato da *Anacardium occidentale* L. como fonte natural e abordagem teórica da extração, purificação, caracterização estrutural e aplicação

RESUMO

Esta revisão de literatura traz uma abordagem teórica dos polissacarídeos obtidos de fontes naturais, os quais constituem uma classe estruturalmente diversa e importante de macromoléculas biológicas, com ênfase nos polissacarídeos obtidos do exsudato do cajueiro e que têm despertado o interesse extensivo de pesquisadores e setores diversos da economia, sobretudo em virtude das suas propriedades tecnológicas, nutracêuticas e características como biodisponibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e atoxicidade. Como recurso metodológico adotado para a prospecção teórica desta revisão, foi realizada a busca nas bases de dados e domínios com publicações científicas datadas, essencialmente dos últimos 10 anos. Dentre a diversidade categórica que compõem a classe de macromoléculas investigadas neste estudo narrativo e qualitativo, destacam-se as macromoléculas derivadas de plantas, a exemplo dos polissacarídeos extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale* L., usualmente conhecidos como “goma de cajueiro”. Quimicamente, essa goma é um heretopolissacarídeo ácido ramificado considerado um recurso de elevado valor biológico e técnico-funcional, com propriedades notórias para a indústria química, farmacêutica e alimentícia, sendo descrito ainda como um hidrocoloide potencialmente substituto da goma arábica, sobretudo em virtude da similaridade na composição química e configuração estrutural de ambos. No entanto, existem desafios a serem suplantados no que se refere a cadeia produtiva para obtenção dessa goma, sobretudo ao método de extração e purificação, até então restrito e descrito na literatura somente pelos métodos clássicos, sólido-líquido, os quais oneram os custos energéticos, produtivos e muitas vezes oferecem rendimentos insatisfatórios. Diante do exposto, esta revisão tem como objetivo, fornecer uma abordagem teórica geral sobre os polissacarídeos obtidos de fontes naturais, relações

estrutura-função, métodos usualmente utilizados para a caracterização, com ênfase na goma do cajueiro, suas propriedades técnico-funcionais, aplicações e principais desafios que precisam ser suplantados com relação aos métodos de extração e purificação, propondo ainda alternativas quanto a metodologias baseadas em tecnologias consideradas emergentes e recursos estatísticos que viabilizem a otimização das variáveis operacionais envolvidas no processo de obtenção dessas biomacromoléculas, oportunizando dessa forma um maior e melhor aproveitamento dessa classe de compostos naturais, além de fornecer as bases para novas pesquisas que visem propor soluções para as lacunas identificadas e descritas.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale L.*; Extração; Exsudato; Goma do cajueiro; Polissacarídeo

1. Introdução

Os polissacarídeos são macromoléculas complexas, diversas e amplamente distribuídas na natureza. São usualmente encontradas em plantas, algas, animais e microrganismos, definidos como carboidratos de elevada massa molecular, uma vez que são constituídos por monossacarídeos combinados por ligações glicosídicas (Zhao *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022). Dentre os polissacarídeos naturais, as gomas, tem despertado o interesse crescente de pesquisadores e diversos setores da economia, especialmente por apresentarem composição e estruturas físico-químicas que conferem a essa classe de compostos, elevada atividade biológica, biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade (Koyyada e Orsu, 2021).

As gomas podem ser obtidas a partir do endosperma das sementes, como exemplo da goma guar (Theocharidou, Lousinian, Tsagaris e Ritzoulis, 2022), a goma de alfarroba (Zepon *et al.*, 2019), e o feno-grego (Camlica e Yaldiz, 2022). Também podem ser obtidas da mucilagem das sementes de fontes vegetais, como a chia (Ağçeli, 2022), a linhaça (Devi e Bhatia, 2019), o quiabo (Zhu e Obara, 2022), dos exsudatos de plantas, como goma acácia (Renard *et al.*, 2022), goma ghatti (Giri e Badwaik, 2022), a goma tragacanto (Keivanfard, Nasirpour, Barekat e Keramat, 2022), goma karaya (Prasad, Thombare, Sharma e Kumar, 2022a), dos derivados de microrganismos, como a goma xantana (Bhat, Wani, Mir e Masoodi, 2022), a goma gelana (Kamer, Gumus, Palabiyik, Demirci e Oksuz, 2022), e a goma pululana

(Hernandez-Tenorio e Giraldo-Estrada, 2022) e de algas marinhas, como por exemplo os alginatos (Nogueira *et al.*, 2022), as carrageninas (Horinaka, Takagaki, Tanaka e Takigawa, 2022) e o ágar-ágar (Gomes-Dias, Pereira, Teixeira e Rocha, 2022).

A fonte de obtenção, as condições edafoclimáticas, assim como o método aplicado na extração e purificação dessas gomas, impactam diretamente nas suas características estruturais, incluindo a massa molecular, a composição de monossacarídeos, os padrões de ligação e a conformação espacial. Estas características, por sua vez, modulam diretamente as propriedades físico-químicas, a exemplo da solubilidade, viscosidade, tensão superficial e as propriedades funcionais, biológicas e fisiológicas dessas biomacromoléculas (Izydorczyk, Cui e Wang, 2005; Olawuyi, Park, Hahn e Lee, 2022; Sarkar *et al.*, 2018; Tan e Nie, 2022). Dessa forma, os métodos de obtenção e purificação, complementadas pelas análises de elucidação estrutural e físico-químicas são essenciais para a aplicação dessas biomacromoléculas na indústria de alimentos e demais setores da economia. No entanto, de acordo com Tan e Nie (2022), devido à complexidade na execução dessas análises estruturais, têm sido um dos problemas mais desafiadores no campo da pesquisa de polissacarídeos.

Dentre as gomas obtidas de exsudatos, a goma do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) (GC) vem ganhando importante notoriedade entre os pesquisadores, especialmente por apresentar uma diversidade múltipla para aplicações potenciais em diversos setores, entre os quais podem ser citados, aplicação em dispositivos nanobiomédicos (Araújo *et al.*, 2012), atividade antidiarreica (Araújo *et al.*, 2015), proteção tópica da mucosa esofágica (Nicolau *et al.*, 2017), propriedades tecnológicas para a indústria de alimentos (Porto e Cristianini, 2014; Porto, Augusto, Terekhov, Hamaker e Cristianini, 2015a), potencial antitumoral (Barros *et al.*, 2020); atividade antimicrobiana (Campos *et al.*, 2012; Torquato *et al.*, 2004), sistemas de entrega de compostos bioativos e substâncias farmacológicas (de Andrades *et al.*, 2021; de Jesus *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2018b; Ribeiro *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2019), bionanocompósitos (Moraes, de Oliveira, Carvalho, Cantanhêde e Eiras, 2020; Silva *et al.*, 2020), blendas poliméricas (Amorim *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2020), biossensores (Melo *et al.*, 2020), revestimentos comestíveis (Moreira, Pereira-Junior, Fernandes e Batista, 2020), dentre outros.

Essa goma, é um heteropolissacarídeo complexo, ácido, ramificado, constituído basicamente por β -D-galactose, D-glicose, arabinose, ramnose e ácido glucurônico (de Paula, Heatley e Budd, 1998) com propriedades físico-químicas semelhantes a goma arábica, que a coloca como um potencial substituto a esse hidrocoloide (Mothé e Rao, 2000) amplamente utilizado na indústria alimentícia, química e farmacêutica.

A extração aquosa pode ser considerada uma etapa crítica para a obtenção dos polissacarídeos da *Anacardium occidentale L.* e até então, não há relatos na literatura da utilização de tecnologias emergentes aplicadas na extração dessas biomacromoléculas, até então limitadas a protocolos analíticos com extração sólido-líquido clássicas, que datam da década de 90, desenvolvidos por Rinauldo-Milas (Milas, 1991) e Anderson (Anderson, Bell e Millar, 1974) ou os métodos adaptados destes, assim como a ausência de estudos comparativos, que abordem o impacto ocasionado nas estruturas moleculares e composição química da GC por estes métodos.

Diante do exposto, é imprescindível o desenvolvimento de estudos com abordagens exploratórias sistemáticas que enfatizem os efeitos simultâneos das variáveis operacionais envolvidas na extração e purificação dos polissacarídeos extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale L.*, especialmente por meio da aplicação de recursos tecnológicos descritos na literatura como tecnologias verdes/emergentes, a exemplo da extração assistida por ultrassom (EAU), por microondas (EAM), por enzima (EAE), por alta pressão hidrostática (EAPH), com destaque a EAU, que vem sendo relatada como uma alternativa promissora para extração de macromoléculas biológicas, dado que os efeitos promovidos pela cavitação acústica, ocasionam maior bioacessibilidade do solvente extrator no interior das estruturas celulares que compõem os tecidos vegetais dos exsudatos naturais. Promovendo dessa forma a maximização dos rendimentos mássicos, aplicação de menores temperaturas e reduzindo o tempo do processo. A eficiência dessa tecnologia assistida por ultrassom e demais recursos emergentes, passam a ser aprimoradas especialmente quando as suas variáveis operacionais são otimizadas por meio de ferramentas estatísticas, a exemplo da metodologia de superfície de resposta, via delineamento composto central rotacional.

Desse modo, este artigo de revisão teve como objetivo central prospectar aspectos teóricos fundamentais para o entendimento da classe de biomacromoléculas naturais, denominadas “polissacarídeos”, definindo, classificando, discorrendo acerca das relações estrutura-função, técnicas usualmente utilizadas na caracterização e elucidação estrutural, com ênfase em uma fonte importante desses compostos, conhecida como exsudato da *Anacardium occidentale L.* ou exsudato do cajueiro, descrevendo as suas potencialidades e importante atividade biológica, aplicações e identificação das lacunas existentes em seu processo de extração e purificação, sugerindo ainda alternativas analíticas para o seu maior e melhor aproveitamento. Para desse modo fornecer informações que possam despertar o interesse no desenvolvimento de estudos futuros a solucionarem as lacunas existentes e assim promover um maior aproveitamento técnico-funcional desse recurso natural promissor para a indústria química, farmacêutica e alimentícia.

2. Polissacarídeos Naturais






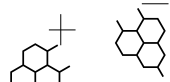


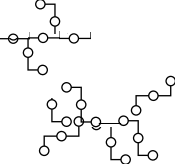
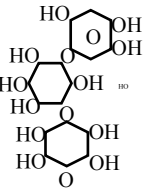
2.1 Definição e critérios classificatórios

Os polissacarídeos, termo científico, “glicanos”, são macromoléculas orgânicas, definidas como carboidratos relativamente complexos, formados a partir da polimerização de múltiplas unidades de monossacarídeos unidas por ligações o-glicosídicas, resultando em cadeias estruturais tipicamente longas, lineares ou ramificadas (Bemiller, 2018; Venugopal, 2011). Nesses biopolímeros, a ligação glicosídica é formada a partir da porção glicosil de hemiacetal ou hemicetal e um grupo funcional hidroxila de outra unidade monossacarídica, atuando como uma molécula aceptora ou aglicona (Cui, 2005).

Os polissacarídeos de ocorrência natural, provém de diversas fontes biológicas, nas quais estão presentes em quantidades significativas. Estima-se que mais de 90% da massa de carboidratos dos ecossistemas naturais seja encontrada na forma de polissacarídeos (BeMiller e Huber, 2010), que nos tecidos animais e vegetais sintetizantes, desempenham diversas funções biológicas vitais para o funcionamento celular, atuando como elemento estrutural (por exemplo: pectina, celulose, xilana e quitina) ou reserva energética (por exemplo: amido, glicogênio, dextrano e inulina), respectivamente (Cui, 2005; Díaz-Montes, 2022; Delgado e Masuelli, 2019).

Esse grupo de macromoléculas biológicas pode ser categorizado essencialmente com base em sua origem (biológica ou sintética), grau de hidrofiliicidade (hidrofóbico ou hidrofílico), massa molecular (baixa, intermediária ou alta) (Sharma *et al.*, 2018). Dentre os critérios usualmente adotados para a classificação dos polissacarídeos naturais, os mais usualmente utilizados são: a fonte de obtenção, a carga superficial, a elucidação estrutural, incluindo a forma geral da cadeia e a composição química (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação dos polissacarídeos naturais (Bemiller 2018; Cui, 2005; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010; Deshmukh, Setty, Badiger e Muralikrishna, 2012; Goswami e Naik, 2014; Li e Nie, 2016; Koyyada e Orsu, 2021; Kang *et al.*, 2011; Prasad, Thombare, Sharma e Kumar, 2022a; Prasad, Thombare, Sharma e Kumar 2022b; Prajapati *et al.*, 2013).

Critérios classificatórios	Classificação	Exemplos
Origem	Exsudatos de árvores	Gomas arábica, karaya; ghatti, do cajueiro e tragacanto.
	Sementes e tubérculos	Goma guar; alfarroba, semente do tamarindo; goma tara; locuste; e konjac.
	Algas marinhas	Carragena; agar e alginato.
	Microorganismos	Goma xantana; gelana; dextrano; pululano; glicano.
	Animais	Quitosana; quitina; ácido hialurônico.
	Plantas	Celulose; metilcelulose; carboximetilcelulose (CMC); hidroximetilcelulose; hidroxipropilmetilcelulose.
Carga	Aniônico	Goma arábica, karaya, gelana, carragena, alginato, ghatti, CMC, psyllium, tragacanto, goma do cajueiro.
	Não- aniônico	Goma guar, locuste, da semente do tamarindo e xantana.
	Neutra	Alfarroba, agar, da semente do tamarindo, konjac, inulina, pululano, CMC, HMC, HPMC.
Forma geral	Linear	Goma xantana, guar, alginato, CMC, curdlana, gelana, MC, HPMC, inulina, pululano, agar, carragena.
	Linear com ramificações	Locuste, tara, konjac, da semente do tamarindo, psyllium.
	Altamente ramificada	Goma arábica, tragacanto, karaya, ghatti e goma do cajueiro.
Estrutura	Galactomananas	Goma do feno grego, guar, locuste, tara, alfarroba.
	Glucomananas	Goma konjac
	Ácido urônico	Goma xantana
	Tri-heteroglicanos	Goma gelana
	Tetra-heteroglicanos	Goma arábica e da semente do psyllium.
	Arabinogalactano	Goma arábica e goma ghatti.
	Penta-heteroglicano	Gomas ghatti e tragacanto.
	Ramnogalacturonano	Goma karaya

MT = metilcelulose; HMC = hidroximetilcelulose; HPMC = hidroxipropilmetilcelulose.

Dentre os polissacarídeos naturais, as gomas têm despertado o interesse crescente de pesquisadores e diversos setores da economia.

As gomas são biopolímeros versáteis, definidas como polissacarídeos de origem natural capazes de promover um aumento substancial na viscosidade de soluções ou dispersões coloidais, mesmo quando presentes em baixas concentrações (Tripathy e Das, 2013; Thombare *et al.*, 2016a) e/ ou formar géis (Dickinson, 2018). O interesse crescente nas gomas naturais, advém especialmente por elas apresentarem composição e estrutura química que conferem a essa classe de biopolímeros elevada atividade biológica e tecnológica, biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade (Sharma *et al.*, 2022).

A estrutura molecular típica desses biopolímeros é caracterizada pela presença de numerosos grupamentos hidroxilas, os quais promovem um incremento substancial na afinidade desses materiais pela água, tornando-os compostos essencialmente hidrofílicos (Milani e Maleki, 2012). Além disso, produzem uma dispersão que é intermediária, entre uma solução verdadeira na suspensão, exibindo as propriedades típicas de um sistema coloidal, o que as tornam reconhecidas pela denominação de "coloides hidrofílicos" ou "hidrocolóides" (Valdez, 2012). São substâncias de elevado peso molecular, apresentam aspecto translúcido e estrutura amorfa, podendo estar na forma aniônica ou não - iônica ou como sais de polissacarídeos (Thakur e Thakur, 2015; Ologunagba *et al.*, 2017).

Os polissacarídeos possuem características desejadas como atoxicidade, sendo reconhecido como seguros para consumo humano (GRAS) (Reddy *et al.*, 2011), são biodegradáveis, renováveis, biocompatíveis, estáveis, de baixo custo, amplamente encontrado na natureza, quimicamente modificáveis e biodisponíveis (Ananthakumar, Chitra e Satheshkumar, 2018; Manchanda, Arora e Manchanda, 2014; Sharma *et al.*, 2018).

O interesse crescente na utilização desses recursos naturais decorre sobretudo do apelo mercadológico desses materiais nos mais diversos segmentos da economia, a exemplo da indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética. Com relação ao segmento alimentício, as gomas vêm sendo amplamente utilizadas como aditivo ou ingrediente alimentício, que cumprem diversas funções, sobretudo em virtude de suas propriedades técnico-funcionais, as quais as categorizam como agentes espessantes e clarificantes, gelificantes, emulsificantes, estabilizantes, inibidores da cristalização e

da sinérese, agentes de encapsulamento, formadores de filmes e de recobrimentos comestíveis, dentre outras (da Silva, Aires e da Pena, 2020; Thombare *et al.*, 2016a; Upadhyay, 2017). Essas propriedades técnico-funcionais são importantes para a produção de alimentos com alta qualidade, aplicados principalmente em produtos como sorvetes, pães, geleias, doces de corte, lácteos, dentre outros (Food Ingredients Brasil, 2015b).

Durante a hidrólise das gomas naturais, alguns monossacarídeos são liberados, dentre os quais, a xilose, a arabinose, a galactose, a manose, os ácidos urônicos, a galactose, o ácido glucorônico, a ramnose e a dextrose, estão entre os mais encontrados (Goswami e Naik, 2014; Manchanda, Arora e Manchanda, 2014; Thombare *et al.*, 2016a). Além dos monossacarídeos gerados, a hidrólise também fornece compostos orgânicos, a citar os ácidos nucléicos, por meio dos quais obtêm-se sais de cálcio, potássio e magnésio (Ogaji, Nep e Audu-Peter, 2012; Prajapati *et al.*, 2013).

2.2 Relação estrutura, propriedades físico-químicas e técnico-funcionais

Os polissacarídeos, em especial as gomas naturais, apresentam uma ampla diversidade de características estruturais, dentre as quais podem ser ressaltadas às diferentes composições de monossacarídeos, o grau de polimerização, o tipo de ligação glicosídica, a conformação molecular, a presença ou a ausência de ramificações e de grupos funcionais, o grau de ramificação e as características de natureza química do grupo funcional quando presente. Essa diversidade decorre essencialmente da natureza intrínseca das fontes de obtenção, dos métodos de extração e de purificação desses materiais (Wang e Cui, 2005; Ferreira *et al.*, 2015; Venugopal, 2016) e repercute diretamente nas propriedades físico-químicas (solubilidade, reologia, comportamento termodinâmico, térmico, dentre outras) que por sua vez influenciam expressivamente o desempenho funcional e as propriedades tecnológicas desses recursos naturais (Rezaei, Nasirpour e Tavanai, 2016) (Tabela 2).

Tabela 2: Características estruturais e propriedades físico-químicas de gomas naturais.

Goma	Composição Monossacarídica	Ligações* monoméricas	Propriedades** físico-químicas	Referências
Goma Arábica	Heterogêneo. Polissacarídeo complexo e variável. Contém nitrogênio. D-Galactose (39-42%), L-arabinose (24-27%), L-ramnose (12-16%), ácido D-glucurônico (15-16%).	1,3-β-D-Glcp; α-L-Rhap, β-D-Glcp e 4-O-metil- β-D-Glcp.	S: elevada; Mw: 10,2x 10 ⁻⁵ Da; η: 0,18 dl/g; Rh: 13,1 nm; Pt: 2,8%;	Idris, Williams, e Phillips (1998); Jin <i>et al.</i> (2017); Sanchez <i>et al.</i> (2018);
Goma Ghatti	L-Arabinose (34.0-38.0%); D-galactose (21.0-24.6%), D-mannose (5.3-7.9%), D-xylose (0.8-1.2%), rhamnose (0.8-1.2%), e D-ácido glucurônico (15.4-18.6%).	α-D-Manp	S: elevada; Pt: 2,7-3,6%;	Sakai <i>et al.</i> (2013); Milani e Maleki (2012).
Goma Guar	D-manose (63,1%); D-galactose (36,6%);	D-man β(1-4); D-Gal (1-6)	S: elevada; Mw:10 ⁶ - 2x10 ⁶ g/mol; η: 10,000 cP. Rh: Pt: 3,5-4,0%	Tripathy e Das (2013); Thombare <i>et al.</i> (2016a); Sharma <i>et al.</i> (2018).
Goma Tara	D-manose (75%) e D-galactose (25%).	(1→4)β-D-Manp- (1→6)-α-D-GalcpA	S: Elevada; η:4500-6000 mPa.s; Pt:< 3,5%	Cerqueira <i>et al.</i> (2016); Thakur e Thakur (2016); Mortensen <i>et al.</i> (2017).
Goma Xantana	Cadeia principal: D-glicose. Cadeia lateral: manose separada por ácido Glucurônico. (2,0: 1,65: 1,0)	βManp1→4βGlcpA 1→2αManp6-Ac 1→3→4)-βGlcp-(1→4)-βGlcp-(1→	S:Solúvel em H ₂ O quente ou fria; Mw:3,0× 10 ³ 5,8 × 10 ⁴ kDa; η:11080-1200 mPa.s; Rh: 71,3 nm	Wang e Wang (2013); Wang <i>et al.</i> (2016d); Wang <i>et al.</i> (2017b).
Goma Konjac	D-manose e D-glicose (1,6:1,0).	1→4)β-D-Manp (1→4)β-D-Glcp.	S: Elevada; Mw: > 300 kDa; η: 18,000 mPa.s	Milani e Maleki (2012).
Goma Locuste	D-manose e D-galactose (4:1);	(1→4)β-D- Manp; (1→6)α-D Glcp.	S: Parcialmente Solúvel em H ₂ O fria; η: 2,0-6,0 mPa.s; Pt: 5-7,0%;	Damodaran, Parkin e Fennema (2010); Barak e Mudgil (2014); Mortense <i>et al.</i> (2017); Ananthakumar, Chitra e Satheshkumar (2018).
K-Carragena	Polissacarídeos sulfatados. Galactose e 3,6-anidrogalactose.	Tipo K: (1→3) - β-Glcp4-SO ₃ ⁻ (1→4)-3,6An-α Glcp (1→3).	S:Solúvel em H ₂ O fria. Rh: Pt: 0.5-0.7%	Damodaran, Parkin e Fennema (2010); Reddy <i>et al.</i> (2011); BeMiller (2018).
Goma Agar	Mistura de 2 polissacarídeos: agarose e agaropectina (carga sulfatado).	β-1,3 D-galactose e α-1,4 3,6-anidro Lgalactose.	S: Insolúvel em H ₂ O fria.	Aditivos e Ingredientes (2015); BeMiller (2018).
Goma Gelana	1,3 β-D-glucose; 1,4 β-D-ácido glucurônico, 1,4 β-D-glucose; 1,4 α-L -ramnose. (2:1;1).	→4)-αLRhap (1→3)-βGlcp-(1→4)-βGlcpA-(1→4)-βGlcp-(1→	S:Solúvel em H ₂ O morna; Mw: 0,5 x10 ⁶ Da; η: 0,01-1,610 mPa.s; Rh: Pt: 10%.	Damodaran, Parkin e Fennema (2010); Imeson <i>et al.</i> (2012). Prajapati <i>et al.</i> (2013); Aditivos e Ingredientes (2015); BeMiller (2018).
Goma Kayara	β- D- galactose e L-ramnose (55-60%), β- D- ácido glucurônico e D- ácido galacturônico (37-40%); Grupos acetil (8%).	→2)-α-L-Rhap-(1→4)- α-D-GalcpA-(1→	S:Insolúvel; Mw: 16x10 ³ kDa;	Lujan-Medina <i>et al.</i> (2013); Postulkova <i>et al.</i> (2017).

* GalcpA = Galactospiranosil; Rhap = Ramnopiranosil; Glcp = Glucuropiranosil; Manp = Manopiranosil; An = anidro; **Valores aproximados: S: Solubilidade em H₂O; Mw: Peso molecular; η: Viscosidade intrínseca a 25°C; Rh: Raio hidrodinâmico; Pt: Protéina.

2.2.1 Cadeias lineares x cadeias ramificadas

A dispersibilidade dos polissacarídeos em meios aquosos é determinada pelo balanço de interações intermoleculares entre seus grupos funcionais (hidroxilas, carboxilas, aminas, dentre outros.) livres e as moléculas de água, formando ligações de hidrogênio. Ao mesmo tempo, as cadeias poliméricas desenrolam-se e assumem uma conformação que é estabilizada por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre cadeias poliméricas (Nieto, 2016; Guo, Hu, Wang e Ai, 2017; Wang e Cui, 2005;) (Figura 1).

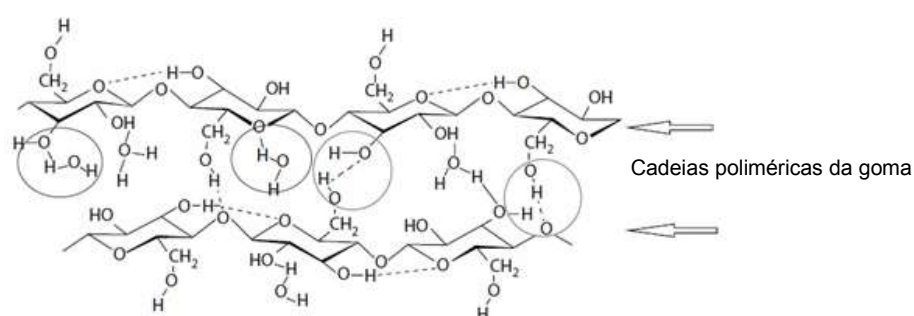


Figura 1. Interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) entre as moléculas de água e os grupos funcionais (hidroxilas) do biopolímero. **Fonte:** Nieto (2016).

Dentre as características estruturais que exercem efeito na solubilidade desses materiais, têm-se observado que a presença de ramificações na cadeia polimérica atua como barreira física, desfavorecendo as interações intermoleculares em virtude do impedimento estérico e repulsão eletrostática, contribuindo dessa forma para a solvatação e maior solubilização dessas macromoléculas (Guo, Hu, Wang e Ai, 2017; Wang e Cui, 2005). Efeito contrário ocorre nos biopolímeros de cadeia linear, os quais apresentam conformação altamente regular (estruturas cristalinas) e maior propensão às interações intermoleculares, do tipo polissacarídeo-polissacarídeo, apresentando desse modo menor solubilidade em meio aquoso.

2.2.2 Grupos funcionais hidrofóbicos

A presença de cadeias laterais com característica hidrofóbica (grupos metil e acetil), assim como a presença de material nitrogenado ligados covalentemente à cadeia principal ou complexados fisicamente, possibilita a

atuação de alguns polissacarídeos (goma arábica e algumas pectinas) como agentes tensoativos altamente eficientes (Dickinson, 2018).

A insolubilidade da goma Kayara é atribuída essencialmente a dois efeitos principais, dentre os quais a presença de grupos acetil, bem como as interações de íons metálicos multivalentes presentes em sua estrutura química. Os grupos acetil desfavorecem a solubilização completa desse material, em decorrência da natureza hidrofóbica do grupo metil e íons bivalentes atuam como agentes de reticulação entre dois grupos aniônicos por interação eletrostática, o que sugere que íons Ca^{2+} também contribuem para a insolubilidade da goma Kayara (Postulkova *et al.*, 2017; Sagou, Kouassi e Andji, 2016; Silva *et al.*, 2003).

Postulkova *et al.* (2017) avaliaram o efeito simultâneo do tipo (NaOH, KOH, LiOH e NH_4OH) e da concentração de hidróxido ($0,1-1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), da concentração da dispersão de goma kayara ($0,1-2,0\% \text{ m/v}$) e do tempo (5-1440 min) no processo de solubilização da goma, tendo sido constatado que a desacetilação aliada a substituição de pelo menos parte dos íons multivalentes por íons bivalentes, promoveram a solubilização da goma em água a temperatura ambiente.

Razmkhah *et al.* (2016) averiguaram a presença de diferentes teores de proteínas e ácidos urônicos na goma de semente de agrião (*Lepidium sativum*) bruta e purificada por diferentes métodos. A goma purificada com isopropanol apresentou o melhor desempenho quanto a redução da tensão superficial, maior capacidade de formação de espuma e maior estabilidade dela quando comparada com as outras amostras purificadas. Este comportamento foi atribuído aos maiores teores de proteína e ácidos urônicos presentes nessa goma, aliado ainda a uma menor massa molecular apresentada por esta.

2.2.3 Massa molecular

A massa molecular (MM) e a distribuição dela desempenham um papel crítico nas propriedades físico-químicas, em especial na solubilidade e na tensão interfacial e superficial dos biopolímeros. Moléculas de elevada massa molecular, normalmente possuem volume hidrodinâmico relativamente superior, comparativamente às de MM menor. Essa característica afeta a taxa de dispersão dos polissacarídeos; sendo menor para aqueles com massa molecular

elevada, devido ao maior tempo gasto para que ocorra desagregamento das partículas ou a difusão dessas para o bulk da solução/dispersão (Guo, Hu, Wang e Ai, 2017; Naji-Tabasi *et al.*, 2016).

Nieto (2016) descreveu que para uma mesma goma natural com diferentes massas moleculares, a de MM menor irá hidratar-se e proporcionar viscosidade ao solvente mais rapidamente que a de maior MM. Exemplificando que uma carboximetilcelulose (CMC) de baixa MM (grau de polimerização ~ 100) atingirá a viscosidade total mais rapidamente que a CMC de alta MM (grau de polimerização ~1000); no entanto, na mesma concentração, o baixo grau de MM resultará em uma viscosidade final mais baixa, sobretudo em função de seus filamentos poliméricos serem menores, dificultando a formação de uma rede imobilizadora de água.

Com relação a redução da tensão interfacial exercida por alguns hidrocolóides, Naji-Tabasi *et al.* (2016) constataram que quanto maior a massa molecular das gomas que desempenham atividade tensoativa, menor será a capacidade dessas macromoléculas adsorverem nas interfaces, tornando-as menos eficientes como emulsificantes naturais.

2.2.4 Cadeias neutras x cadeias carregadas

Polissacarídeos carregados (carboxilatos: COO^- , sulfatos: SO_4^{2-}) são cadeias poliméricas que contém grupos carregados negativamente (polissacarídeos ácidos) e/ou positivamente. De modo geral, esses grupos promovem um incremento significativo na solubilidade dos polissacarídeos que os contém, sobretudo em decorrência da afinidade deles pelas moléculas de água e diminuição das interações intermoleculares, dado aos efeitos eletrostáticos apresentando por esses grupos (Guo, Hu, Wang e Ai, 2017). Exemplo são as gomas aniônicas lineares, como CMC, alginato, λ -carragenina e xantana, as quais são notadamente hidratadas mais rapidamente que as gomas neutras, como guar e konjac, devido à maior polaridade desses polímeros aniônicos (Nieto, 2016).

2.2.5 Conformação das cadeias e ligação glicosídica

A conformação de uma estrutura química pode ser definida como os diferentes rearranjos de átomos de uma molécula no espaço, que sugem em torno de uma ligação simples (Elias, 1984).

Nos polímeros, a conformação pode ser compreendida como a maneira pela qual as cadeias poliméricas se organizam quando dispersas em meio aquoso, adotando a orientação que lhe proporcione o estado energético mais baixo. Existem dois tipos básicos de conformação para os polissacarídeos, a conformação ordenada e a desordenada. Em meio aquoso, a maioria dos polissacarídeos não amiláceos com estrutura heterogênea apresentam conformação tipicamente desordenada (Nieto, 2016).

A ligação glicosídica (1 → 4) entre os monossacarídeos, fornece uma estrutura altamente simétrica e favorece as interações intermoleculares entre unidades de diferentes cadeias poliméricas. Todavia, a ligação (1 → 3) propicia uma menor simetria e promove uma maior solubilidade dos biopolímeros. Um exemplo prático é a celulose, composta por resíduos glicose (Glc) unidos por ligação β -(1 → 4), é totalmente insolúvel em água, enquanto os β -glucanos, que contêm resíduos Glc ligados por ligação β -(1 → 4) e β -(1 → 3) são parcialmente solúveis. A ligação (1 → 6) melhora drasticamente a solubilidade dos biopolímeros, por exemplo, as dextranas e as pullulanas são facilmente solúveis em água. A configuração α da ligação glicosídica não confere solubilidade total, porém promove um incremento dessa propriedade, comparativamente com a configuração β . Por exemplo, amilose solúvel é composta por polímero de glicose unido por ligação α -(1 → 4) enquanto a celulose, é um polímero de glicose insolúvel, unido por ligação β -(1 → 4) (Izydorczyk, 2005a).

2.3 Técnicas para a caracterização

As funções biológicas, físicas e fisiológicas dos polissacarídeos estão diretamente relacionadas a sua estrutura e composição química. Diante do exposto, a caracterização desses recursos naturais torna-se essencial para uma melhor compreensão da relação funcional que existe entre a estrutura dos polissacarídeos e suas propriedades físico-químicas e biológicas (Al-Assaf, 2016), as quais correlacionam-se fortemente com o aproveitamento integral

desses materiais para diversos setores, a exemplo do alimentício (Fadavi *et al.*, 2014).

Diversas abordagens analíticas têm sido utilizadas com a finalidade de contribuir na elucidação das características estruturais e da composição química dos polissacarídeos de forma efetiva, econômica e rápida. Dentre as quais podem ser citadas a análise elementar por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado, a determinação de monossacarídeos por cromatografia, a determinação de grupos químicos funcionais por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), as análises térmicas por termogravimetria (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), microestruturais por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM), ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios-X (DR-X), além dos ensaios de caracterização reológica, dada a importância dessa propriedade físico-química.

da Silva *et al.* (2018a) realizaram a identificação dos grupos funcionais em goma xantana por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, operando a $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} para cada espectro e identificaram a presença de grupos hidroxilas, carboxilas, acetilas e carbonilas na estrutura da goma.

Castel, Rubiolo e Carrara (2018b) utilizaram a cromatografia de permeação em gel para avaliação da distribuição da massa molecular (MM) da goma breia com e sem tratamento térmico. Os cromatogramas obtidos revelam semelhança quanto a distribuição da MM para ambos os tratamentos. Entretanto, observou-se um aumento na intensidade dos picos para as gomas tratadas a temperaturas altas.

Postulkova *et al.* (2017) utilizaram a ressonância magnética nuclear para avaliação estrutural da goma Kayara nativa e desacetilada. Os resultados mostraram a eficiência do processo de desacetilação em virtude da ausência de grupos acetil na goma após o processo. Os espectros da goma nativa revelaram sinais a 17, 21, e 174 ppm, os quais foram atribuídos respectivamente a ramnose, resíduo de grupos acetil e carbonil. Os picos entre 50-90 ppm foram atribuídos aos carbonos (C2-C6) dos anéis de açúcar e 90-106 ppm correspondem a região de carbonos anoméricos C1.

Bhushette e Annapure (2017) realizaram um estudo comparativo da goma Acácia e Acácia nilótica e por meio da cromatografia líquida de alta eficiência, identificaram a presença dos monossacarídeos galactose (26,44%), arabinose (39,62%) e ramnose (10,15%) para a goma nilótica e galactose (39,08%), arabinose (18,33%) e ramnose (8,31%) para a acácia.

Wang *et al.* (2018a) avaliaram a estrutura da goma de semente de marmelo chinês (*Chaenomeles sinensis*) (GSMC) por MEV e por AFM. As imagens obtidas pelo MEV exibiram o perfil morfológico para cada fração (GSMC-1, GSMC-2 e GSMC-3) da goma purificada em coluna de Sepharose. As frações de GSMC-1 (fase móvel: tampão fosfato) e GSMC-3 (fase móvel: solução de tampão fosfato com cloreto de sódio 0,5 M) apresentaram uma superfície descrita como lamelar rugosa, composta por partículas irregulares, enquanto GSMC-2 (fase móvel: solução de tampão fosfato com cloreto de sódio 0,3 M) apresentou-se irregular e fragmentada, intercaladas com filamentos fibrosos, os quais foram atribuídos à presença de ramificações na estrutura. As imagens geradas pelo AFM, demonstraram que as três frações possuem estruturas semelhantes a esferas e grumos associados em forma de bastonete, sugerindo agregação molecular. No entanto, foram observadas diferenças no tamanho e morfologia das cadeias.

2.4 Mercado global, propriedades técnico-funcionais e aplicações

As gomas são essenciais a muitos setores produtivos, dentre eles têm-se a agricultura, a biotecnologia, a indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, cerâmica e têxtil. O setor alimentício, utiliza de grande parte das gomas disponíveis comercialmente, sobretudo devido a tendência crescente dos consumidores por produtos associados ao apelo “natural” e a multifuncionalidade desempenhada pelas gomas. Produtos como molhos, pudins, queijos, sucos, cervejas, sorvetes e salsichas podem conter gomas naturais em suas formulações, as quais desempenham funções tecnológicas importantes para a indústria de alimentos, que são: espessantes, gelificantes, inibidores/retardadores de sinérese, agentes clarificantes, estabilizadores de espuma, inibidores de cristalização e emulsificantes. Além dessas aplicações convencionais, outras vêm sendo pesquisadas e desenvolvidas, a citar a

utilização desses materiais biodegradáveis para o desenvolvimento de embalagens e microencapsulamento de compostos bioativos (Li e Nie, 2016).

De acordo com o “Relatório Global do Mercado de Hidrocolóides, 2020”, divulgado em 2014, o mercado global deve atingir 7,56 bilhões de dólares até 2020 (Markets e markets, 2015), com uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) entre 2015 a 2020 correspondente a 5,80%, sendo a América do Norte seguida pela Europa os dois maiores consumidores desses recursos.

Na tabela 3 é possível identificar o resultado de diversos estudos, os quais evidenciaram as propriedades técnico-funcionais e as aplicações das gomas naturais na indústria de alimentos, tanto daquelas disponíveis comercialmente, quanto daquelas ainda restritas ao campo da pesquisa científica.

Tabela 3: Propriedades técnico-funcionais e aplicação das gomas naturais na indústria de alimentos.

Biopolímeros	Propriedades técnico-funcionais e biológica	Aplicações comerciais na indústria de alimentos	Referências
Goma da semente de manjeriço (<i>Ocimum L.</i>)	Emulsificante (óleo/água), gelificante, espessante, estabilizador de espuma, substituto de gordura, agentes crio-protetores e estabilizante, formador de filme biodegradável, sistema carreador em escala micro e nano.	Ainda não há aplicações comerciais.	Naji-Tabasi e Razavi (2017b).
Goma da semente de agrião (<i>Lepidium sativum</i>)	Capacidade emulsificante (> 92%) e estabilizante. A goma bruta e purificada com isopropanol reduziram a tensão superficial para 47,7 dyne/cm a 0,1% e 49,34 dyne/cm a 0,01%, respectivamente.	Ainda não há aplicações comerciais.	Razmkhah <i>et al.</i> (2016).
Goma arábica (<i>Acacia Senegal</i>)	Atividade antioxidante e antimicrobiana (<i>Candida albicans</i>), emulsificante, espessante, aromatizante. Previne a precipitação de pigmentos e proteínas em vinho, confere corpo e estabiliza a cor.	Bebidas, vinhos, confeitaria, emulsões, encapsulante de sabores, produtos de panificação e cerveja.	Bashir <i>et al.</i> (2018); Sanchez <i>et al.</i> (2018).
Goma xantana (<i>Xanthomonas lepestris</i>)	Estabilizante, espessante, inibi a formação de cristais de gelo. Contribui para incorporação de ar em espumas. Produz géis fracos.	Produtos de confeitaria, bebidas (diets, bebida de soja), produtos lácteos. molhos para saladas.	Izydorczyk, Cui e Wang (2005b); Bemiller (2018).
Goma da semente de tamarindo (<i>Tamarindus indica L.</i>)	Capacidade de retenção de água e óleo, emulsificante (90%), estabilizante (82,22%), capacidade de formação (16,30%) e estabilização de espuma (13,73%).	Ainda não há aplicações comerciais.	Alpizar-Reyes <i>et al.</i> (2017).
Goma de amêndoa (<i>Amygdalus communis L.</i>)	Emulsificante, estabilizante, gelificante, capacidade de formação (15-35%) e estabilização de espumas (65-95%), formação de coberturas comestíveis. Atividade antioxidante e antimicrobiana contra <i>Candida albicans</i> .	Aplicação industrial ainda restrita aos países do sudoeste da Ásia e Oriente Médio.	Bouaziz <i>et al.</i> (2016); Rezaei, Nasirpour e Tavanai (2016); Bashir <i>et al.</i> (2018).
Goma de alfarroba (<i>Ceratania siliqua</i>)	Espessante e estabilizante em bebidas. Desenvolvimento de filmes e revestimentos comestíveis. Aumenta o volume e retarda o envelhecimento dos produtos de panificação.	Bebidas, produtos de confeitaria e panificação, macarrão, produtos lácteos, iogurtes.	Barak e Mudgil (2014).
Goma guar (<i>Cyamopsis tetraganobus</i>)	Filmes comestíveis; melhorador da viscosidade, gelificante, Emulsificante. Reduz a absorção de gorduras. Espessante. Carreador de substâncias bioativas. Adsorvente em processo de purificação de água.	Panificação, iogurte, salsicha, massas, sorvetes. Usado em produtos fritos.	Mudgil, Barak e Khatkar (2014); Thombare <i>et al.</i> (2017b); Sharma <i>et al.</i> (2018).
Carragenas (<i>Chondrus crispus</i>)	Gelificante (forma géis com leite e água), estabilizante e espessante.	Sorvetes, fórmula infantil, lácteos (achocolatados, creme de leite, iogurte, cream cheese), confeitaria.	Bemiller (2018).
Goma gelana (<i>Pseudomonas elodea</i>)	Fornece estrutura e textura aos produtos de confeitaria. Formação de géis. Reduz a sinérese em geleias.	Confeitaria e produtos de panificação.	Bajaj <i>et al.</i> (2007).

3. A Cajucultura Nordestina: Aspectos Botânicos, Produtivos e a Importância Socioeconômica dos Seus Produtos e Coprodutos

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma espécie de planta frutífera nativa do Nordeste Brasileiro, pertencente à família Anacardiaceae, com considerável capacidade adaptativa a solos de baixa fertilidade, a temperaturas elevadas e ao estresse hídrico. Atualmente, o cajueiro é cultivado em diversos países, dentre os quais destacam-se Brasil, Vietnã, Índia, Nigéria, Indonésia, Filipinas, Guiné-Bissau, Costa do Marfim, Tanzânia, Sri Lanka, Moçambique, Quênia, Madagascar, Tailândia, Malásia, Senegal e Angola. O gênero *Anacardium* detém a utilização comercial, possui aproximadamente 22 espécies (Dinesha e Mohanan, 2015; de Brito, Silva e Rodrigues, 2018; Serrano e Pessoa, 2016) e foi implantado no Nordeste em 1970 por meio de programas governamentais (Vidal, 2016).

A Cajucultura cumpre uma relevante função socioeconômica no Nordeste Brasileiro, onde 727 mil hectares são destinados ao cultivo dessa planta, que mobiliza cerca de 280 mil produtores rurais e proporciona uma produção de aproximadamente 217 mil toneladas de castanha, produto de maior expressividade comercial, e 2 milhões de toneladas de pedúnculo por ano. Na cadeia produtiva do caju, estima-se a geração anual de cerca de 250 mil empregos diretos e indiretos, cuja importância é ainda mais expressiva em virtude da época de maior demanda de mão de obra (colheita) coincidir com a entressafra das culturas anuais de subsistência nessa região (Arruda, Botelho e Carvalho, 2011).

No Brasil, as regiões Norte e Nordeste, detém o monopólio no agronegócio do caju. O Estado do Ceará, maior produtor nacional dos produtos e coprodutos gerados pela cajucultura, é líder nacional na cadeia produtiva, cuja área destinada a essa atividade agrícola corresponde a mais de 376 mil hectares e gera cerca de 30 mil empregos diretos e 100 mil indiretos e é seguido pelos Estados do Piauí e Rio Grande do Norte (Arruda, Botelho e Carvalho, 2011; Ribeiro *et al.*, 2016).

Além da castanha e do pseudofruto, a cajucultura oferece diversos outros produtos com elevado impacto comercial e menor custo/benefício, dentre os quais pode ser citada a goma, a qual surge como coproduto do agronegócio do caju. A investigação e os resultados satisfatórios demonstrados no campo da pesquisa científica quanto à utilização potencial desse recurso natural nas indústrias químicas,

alimentícias, farmacêuticas e biotecnológicas, aliada a extensa área produtiva destinada à cultura do cajueiro, permitem ampliar significativamente o agronegócio do caju, tornando-o uma atividade mais lucrativa e sustentável, mediante a exploração desse recuso regional, pelo aproveitamento integral de seus coprodutos e pelo desenvolvimento de ações voltadas em promover maior agregação de valor à cajucultura (Silva *et al.*, 2013; Porto, Augusto e Cristinanini, 2015b).

A goma de cajueiro surge ainda como uma alternativa promissora para substituição da goma arábica (Azeez, 2005; Porto e Cristianini, 2014), tendo em vista aspectos relacionados a sua alta disponibilidade, sobretudo na região Nordeste, devido a semelhança estrutural (ramificações) e química (composição de monossacarídeos) e pelo excelente desempenho técnico-funcional. Essa possível substituição da goma arábica pela goma do cajueiro proporcionaria uma redução nos gastos com importação, o que têm gerado para o país um custo oneroso de aproximadamente 5,8 milhões de dólares com a compra de 1,360 toneladas de goma arábica somente no ano de 2011 (Lima, Maia e Lima, 2013).

Lima *et al.* (2001) avaliaram o uso de estimulantes químicos na produção do exsudato bruto de cajueiro e obtiveram, em 120 dias, uma produção de 242,22 g por planta sem estimulante e 1.358,89 Kg por planta tratada com 15% de Etefon + 5% de dimetilsulfóxido, o que corresponde em média a uma produção de 736,75 g/planta/ano e 4.078,77 Kg/planta/ano, respectivamente. Considerando a utilização desse estimulante químico e levando em conta que a densidade média é de 100 plantas/hectare (Pitombeira *et al.*, 2015) e que 727 mil hectares são destinados ao cultivo dessa planta (Arruda, Botelho e Carvalho, 2011) é possível uma produção de 291mil toneladas de exsudato bruto/ano, o qual pode fornecer cerca de 222,556 mil toneladas de goma purificada, considerando um rendimento no processo de obtenção correspondente a 76,48%, conforme reportado por Pinto, Silva e Mansur (2018). Essa produtividade é suficiente para suprir as demandas nacionais, com excedente de produção, podendo ser destinado a exportação.

Outro fator que impulsiona o interesse crescente na substituição da goma arábica pela goma de cajueiro consiste no fato da goma arábica ter sua importação comprometida pela dificuldade de fornecimento, devido a problemas climáticos, econômicos e políticos da região africana, que é a principal produtora. Portanto, a consolidação da substituição dessa goma importada por outra produzida em território

nacional e sua padronização comercial elevaria o Brasil a condição de exportador de um produto altamente competitivo no mercado internacional. A substituição da goma de cajueiro pela arábica desponta ainda como uma alternativa a geração de lucros no período da entressafra do caju (Andrade *et al.*, 2013). Porém, lacunas ainda são identificadas nesse processo, especialmente no que se refere às bases de um conhecimento técnico-científico consistente e esclarecedor relacionada aos métodos de obtenção, purificação, caracterização estrutural, físico-química, funcional e tecnológica da goma de cajueiro, tornando-se necessário e emergencial estudos com esse enfoque.

3.1 Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

3.1.1 Procedência, definição, composição química, características estruturais e propriedades físico-químicas

O exsudato, matriz vegetal que constitui a fonte do heteropolissacarídeo denominado “goma de cajueiro” (GC), é produzido pelas células epiteliais da casca na *Anacardium occidentale* L. como mecanismo de defesa bioquímica a lesões mecânicas (feito de forma natural ou não) ou contra o ataque de patógenos. Fatores extrínsecos, a exemplo de solos pobres em nutrientes, condições climáticas desfavoráveis e a aplicação de estimulantes químicos, tais como óxido de etileno e derivados do ácido benzoico, também estimulam a produção da resina bruta de cajueiro. Quando o exsudato, ainda líquido, atinge as imediações externas, é seco por evaporação da água, tornando-se uma resina mais firme (Figura 2), que quando submetida a extração e purificação, origina a goma propriamente dita (Azeez, 2005; de Britto, Rizzo e Assis, 2012; Lima *et al.*, 2002; Naka *et al.*, 2016; Torquato *et al.*, 2004).



Figura 2. Exsudato do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.).

A goma de cajueiro (GC) é um heteropolissacarídeo, ácido, ramificado, cuja denominação bioquímica é arabinogalactana, constituída por uma cadeia principal de β -galactose-(1 \rightarrow 3), com ramificações de β -galactose (1 \rightarrow 6), ligadas a cadeias laterais curtas de arabinose (1 \rightarrow 2), além de ramnose, manose, glicose, ácido glucurônico, ácido 4-O-metilglucurônico e xilose como resíduos terminais. A xilose foi identificada somente na goma de cajueiro proveniente da Índia e Venezuela, enquanto o ácido 4-O-metilglucurônico na goma da Nova Guiné e Índia (Anderson e Bell, 1975; Campos *et al.*, 2012; de Paula, Heatley e Budd, 1998; Menestrina *et al.*, 1998; Mothé e Correia, 2002; Torquato *et al.*, 2004). A estrutura molecular encontra-se representada na Figura 3.

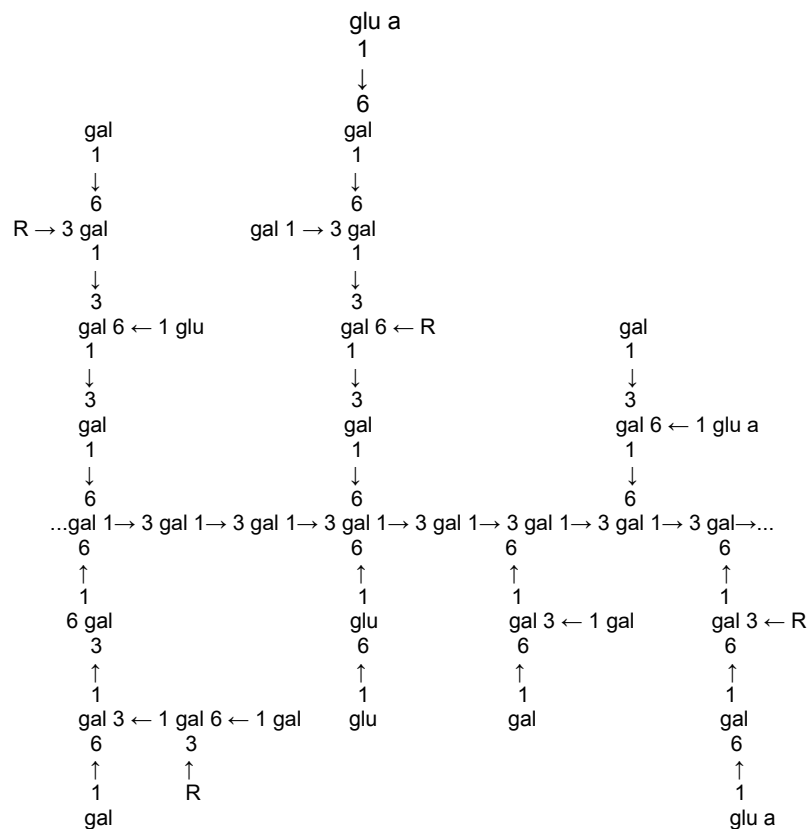


Figura 3. Fragmento da estrutura elucidada da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). *R* representa D-manose, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligação 1,2. *R'* representa D-glicose (glu) ou ácido D-glicurônico (glu. a.), e Gal representa galactose. **Fonte:** Anderson e Bell (1975).

A síntese desse exsudato pode ocorrer em todas as partes da árvore e sua composição em termos qualitativos e quantitativos depende da maturidade das árvores, da origem (Azeez, 2005; Costa, Rodrigues e de Paula, 1996; Porto, Augusto, Terekhov, Hamaker e Cristianini 2015a), do tempo de exsudação e das condições edafoclimáticas (Silva *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2012), levando a variações fenotípicas (Araújo *et al.*, 2012), as quais repercutem diretamente na variação da composição química, o que pode ser corroborado pelo perfil de monossacarídeos apresentado na Tabela 4, a qual traz uma abordagem compilada dos estudos realizados com ênfase na composição dos monossacarídeos presentes na goma da *Anacardium occidentale* L. nativa de diferentes regiões geográficas.

Tabela 4: Composição monossacarídica da goma de cajueiro (GC) (*Anacardium occidentale* L.) de diferentes regiões geográficas.

Origem da GC	Composição Monossacarídica	Referência
Brasil	Ramnose (0,005%), arabinose (0.03%), manose (0,007%), galactose (0,03%), glicose (0,02%) e oligossacarídeos (0,066%).	Menestrina <i>et al.</i> (1998).
Ceará/Brasil	Galactose (72-73%), arabinose (4,6-5%), glicose (11-14%), ramnose (3,2-4%), manose (1%) e ácido glicurônico (4,6%).	de Paula, Heatley e Budd (1998).
Venezuela	Galactose (49%), arabinose (31%), ramnose (7%), manose (4%) e xilose (1%).	de Pinto <i>et al.</i> , (1995).
Índia	Galactose (61%), arabinose (14%), glicose (8%), ramnose (7%), manose (2%), xilose (2%), ácido glicurônico (4,3%) e ácido 4-O-metilglicurônico (1,9%).	Anderson, Bell e Millar (1974).
Nova Guiné-Papua	Galactose (63%), arabinose (15%), glicose (9%), ramnose (7%), manose (1%), ácido glicurônico (4,5%) e ácido 4-O-metilglicurônico (1,2%).	Anderson, Bell e Millar (1974).
Índia	Galactose (61%), arabinose (14%), glicose (8%), ramnose (7%), manose (2%), xilose (2%), ácido urônico (6,2%) e ácido glicurônico (5%).	Anderson e Bell (1975).
Ceará/Brasil	Galactose (56,7%), arabinose (10,6%), glicose (19,7%) e ramnose (13%).	Mothé e Freitas (2013).
Ceará/Brasil	Galactose (66,5%), arabinose (4,2%), glicose (12,9%), ramnose (3,2%), ácido glicurônico (10,5%), outros (2,7%).	Araújo <i>et al.</i> (2012)
Piauí/Brasil	Galactose (59,4%), arabinose (5,3%), glicose (6,4%), ramnose (2,4%), ácido glicurônico (13,5%), outros (13%).	Araújo <i>et al.</i> (2012)

Esse biopolímero têm algumas particularidades que o torna um material atrativo, dentre as quais destacam-se a precipitação do mesmo por solventes orgânicos polares, a exemplo do etanol e a formação de dispersão aquosa com baixa viscosidade. A rede formada durante a polimerização da goma tem a capacidade de reter algumas proteínas, o que proporciona uma atividade tensoativa, além disso a presença do ácido glicurônico, confere carga iônica a esse hidrocolóide (Neto *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2010).

A composição química (Anderson e Bell, 1975; Andrade *et al.*, 2013; de Pinto *et al.*, 1995; Lima *et al.*, 2002; Menestrina *et al.*, 1998; Naka *et al.*, 2016; Ofori-Kwakye, Asantewaa e Kipo, 2010; Pinto, Silva e Mansur 2018; Porto, Augusto e Cristianini, 2015b; Hakeem *et al.*, 2008) e as propriedades físico-químicas (Azeez, 2005; de Paula e Rodrigues, 1995; de Paula, Heatley e Budd, 1998; Hasnain *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2018; Kumoro, Retnowati e Budiyati, 2013; Mothé e Rao, 2000; Mothé e de Freitas, 2018; Okoye, Onyekweli e Kunle, 2012; Porto e Cristianini, 2014; Silva e Lucas, 2018a; Zakaria e Rahman, 1996) da GC nativa e modificada (Cunha *et al.*, 2007; Furtado *et al.*, 2013; Kumoro, Retnowati e Budiyati, 2013; Lima *et al.*, 2018; Pitombeira *et al.*, 2015; Porto, Augusto, Terekhov, Hamaker e Cristianini, 2015a; Silva *et al.*, 2006) foram investigadas por muitos pesquisadores, entretanto ainda permanece uma lacuna na compreensão dessas propriedades, limitando desse modo a utilização da GC em escala industrial, sobretudo no segmento alimentício e farmacêutico (Ribeiro *et al.*, 2016).

Dentre as propriedades físico-químicas reportadas na literatura, Hasnain *et al.* (2018) descreveram que a goma de cajueiro apresenta cor branca, é inodora, apresenta gosto levemente ácido, é mais solúvel em água quente comparativamente a água fria, e em concentração de 1% (m/v) a $37 \pm 0,5$ °C o valor do pH médio da dispersão é 4,03 e a viscosidade média é 22,64 cps.

Com relação a massa molar média da GC, vários resultados têm sido reportados, cujos valores variaram de $1,1 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (de Oliveira, Paula e de Paula, 2014; Paula *et al.*, 2011), $1,44 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (Castro *et al.*, 2017) e $1,8 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (Dias *et al.*, 2016).

Mothé e de Freitas (2014) estudaram o comportamento térmico da goma de cajueiro sob atmosfera de nitrogênio (N₂) e de ar sintético, por meio de curvas termogravimétricas (TGA). A análise conduzida sob atmosfera de N₂, exibiu o primeiro

evento a 140 °C, que foi atribuído a evaporação da água com perda de massa de 3,8%, enquanto o segundo evento ocorreu entre 245-340 °C e foi atribuído a decomposição da goma com perda de massa de 60,2%. A massa residual a 800 °C foi de 22,5% em relação a massa inicial da amostra. As curvas de TGA/DTG para a goma sob atmosfera de ar sintético evidenciaram um comportamento térmico em atmosfera oxidativa semelhante ao comportamento sob nitrogênio. Quanto a análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), foi observado eventos endotérmicos na faixa de temperatura de 245 a 360 °C com entalpias de 142,2 e 26 J.g⁻¹, respectivamente. Também foi observado eventos exotérmicos a 430 e 460 °C, corroborando com as curvas TGA/DTG. O processo exotérmico foi atribuído pelos autores supracitados, à oxidação do resíduo carbonáceo formado durante a decomposição da goma de cajueiro.

Olorunsola *et al.* (2016) identificaram na GC a presença dos íons metálicos Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ nas concentrações correspondentes a 1500,0; 550,0; 1375,0; 2397,0 e 3,1 mg.kg⁻¹, respectivamente. A GC apresentou teores de íons sódio, magnésio e cálcio superiores aos reportados para as gomas arábica e Khaya. Ambos os biopolímeros demonstraram ainda ausência de íons chumbo. Segundo Kumar *et al.* (2012), esses cátions têm impacto direto na viscosidade da goma, em contrapartida a presença dos sais NaCl, CaCl₂ e AlCl₃, promovem a redução da viscosidade. de Paula, Heatley e Budd, (1998), afirmaram que a GC bruta contendo esses cátions tende a ser naturalmente transformada em sal de sódio após purificação ou diálise com NaCl 0,15 M.

Porto, Augusto e Cristianini (2015b), realizaram a caracterização química da GC oriunda do Ceará/Brasil, a qual exibiu teores médios de cinzas, umidade, proteínas, lipídeos e açúcares totais correspondentes a 0,84; 10,51; 0,90; 0,01 e 98,25%, respectivamente. Valores relativamente semelhantes foram reportados por Naka *et al.* (2016) que estudaram a composição química da GC bruta e purificada. A goma purificada exibiu percentuais médios de cinzas (0,71%), umidade (8,31%) e açúcares totais (90,37mg.100g⁻¹). Não foram identificados a presença de lipídeos, proteínas e fibras na goma purificada, podendo esse efeito ser atribuído a eficiência no processo de purificação da goma ou ainda ter ocorrido em função da sensibilidade desses compostos ao método analítico utilizado para a sua quantificação.

Andrade *et al.* (2013) ao realizar uma análise comparativa da composição centesimal da goma arábica (GA) e a de cajueiro, observaram que esta última possui teor de proteico (GA = 0,77 e GC= 1,21 g.100g⁻¹) e extrato etéreo (GA = 0,43 e GC= 1,27 g.100g⁻¹) superior ao da GA. Além disso, a GC apresentou menor teor de cinzas (GA = 5,02 e GC= 0,85 g.100g⁻¹), o que foi atribuído pelos autores a um menor grau de impureza da GC. Com relação ao arranjo molecular, foi observado por meio dos espectros de difração de raio-x que a goma arábica apresentou conformação amorfa sem significativa modificação após o processo de extrusão. Por outro lado, a goma de cajueiro apresentou alteração da conformação da cadeia molecular após processamento e seu percentual de cristalinidade foi superior ao da GA.

3.1.2 Extração e purificação da goma de cajueiro

Uma prospecção comparativa dos estudos publicados com a GC revelou uma variação recorrente na composição centesimal e nas propriedades físico-químicas desse biopolímero, atribuída às variações nas condições edafoclimáticas das áreas de cultivo do cajueiro, aos diferentes métodos analíticos utilizados para identificação e quantificação dos seus constituintes químicos e aos métodos de extração e de purificação da goma. Aliado a isso, a ausência de protocolos padronizados e facilmente reproduzíveis para obtenção de um material homogêneo, com expressivo grau de pureza, elevado rendimento, baixo custo em tempo hábil é um desafio a ser suplantado e que merece a devida atenção.

O protocolo experimental para obtenção da GC envolve basicamente as etapas de isolamento e purificação do material. Ambas as etapas básicas foram monitoradas em diversos estudos (Ofori-Kwakye, Asantewaa e Kipo, 2010; Pinto, Silva e Mansur, 2018), por meio da composição centesimal e análises físico-químicas das amostras (goma bruta e purificada) nos diferentes estágios do processo de obtenção da goma.

Rodrigues, Paula e Costa (1993) relataram que a etapa de isolamento da GC consiste na remoção de impurezas, as quais incluem sais inorgânicos, os materiais de baixa massa molecular, além das proteínas, das ligninas e dos ácidos nucléicos potencialmente presentes no exsudato bruto. Enquanto, Lima *et al.* (2002) discorrem que a purificação envolve a transformação dos grupos ácidos do material isolado em carboxilatos, sobretudo o de sódio.

A literatura científica dispõe de uma limitada quantidade de métodos e protocolos específicos para obtenção da GC. De modo geral, a maioria dos estudos

com a goma utilizam basicamente os métodos de isolamento desenvolvidos por Rinaudo e Milas (1991) (Botrel *et al.*, 2017; da Silva *et al.*, 2009; de Paula e Rodrigues, 1995a; Klein *et al.*, 2018; Magalhães *et al.*, 2009; Neto *et al.*, 2011; Pitombeira *et al.*, 2015; Rodrigues e Grosso, 2008) e Anderson, Bell e Millar (1974) (Anderson e Bell, 1975), ambos descritos por Rodrigues, Paula e Costa (1993) (Figura 4A-B), ou métodos que efetivamente são decorrentes destes, porém com modificações (Dias *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2002; Lustosa *et al.*, 2017; Mothé, de Souza e Calazans, 2008; Porto e Cristianini, 2014; Silva *et al.*, 2010). Ao comparar o método reportado por Ofori-Kwakye, Asantewaa e Kipo (2010) com Rinaudo e Milas (1991), constatou-se que os autores obtiveram a dispersão aquosa a 0,5% ao invés de 4%, além de terem lavado o material com éter dietílico ao invés de etanol, água e acetona.

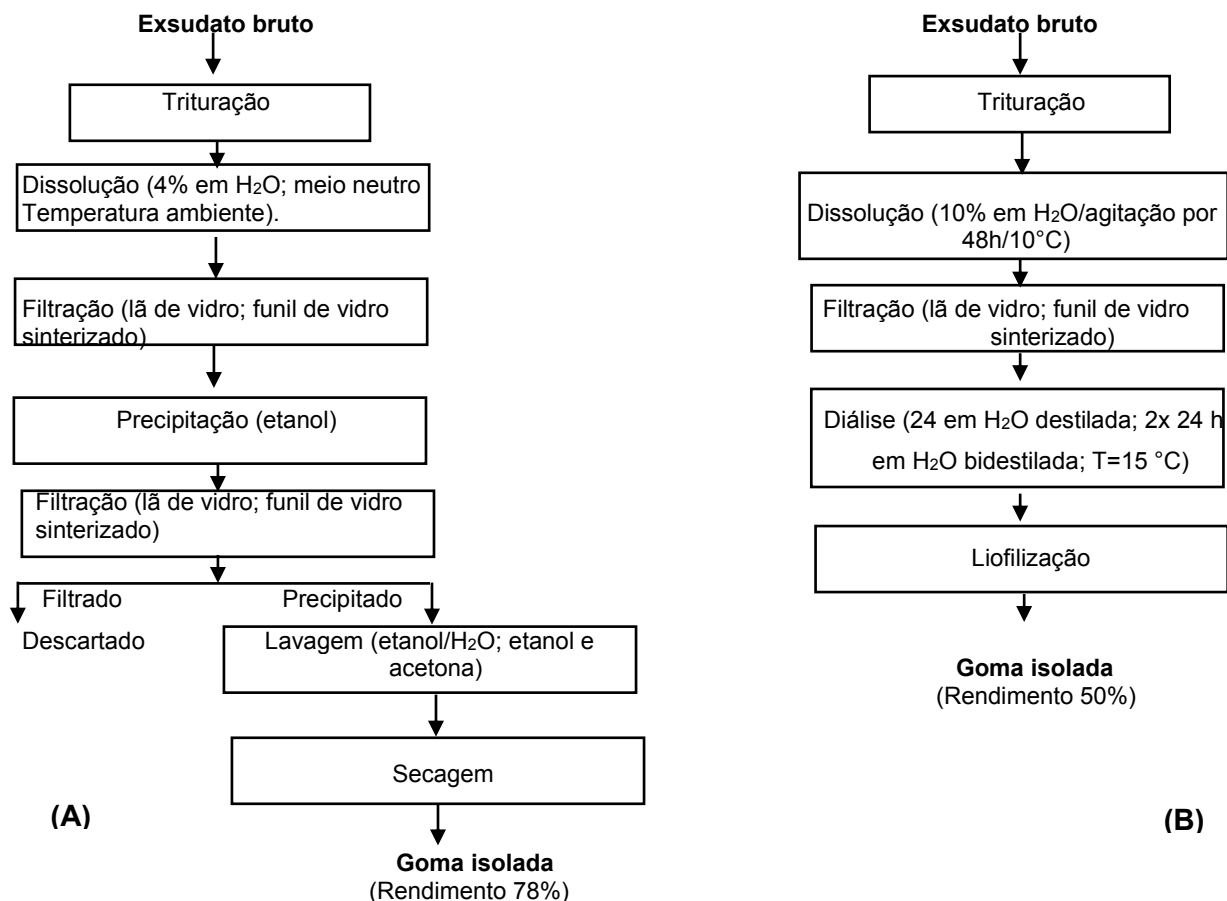
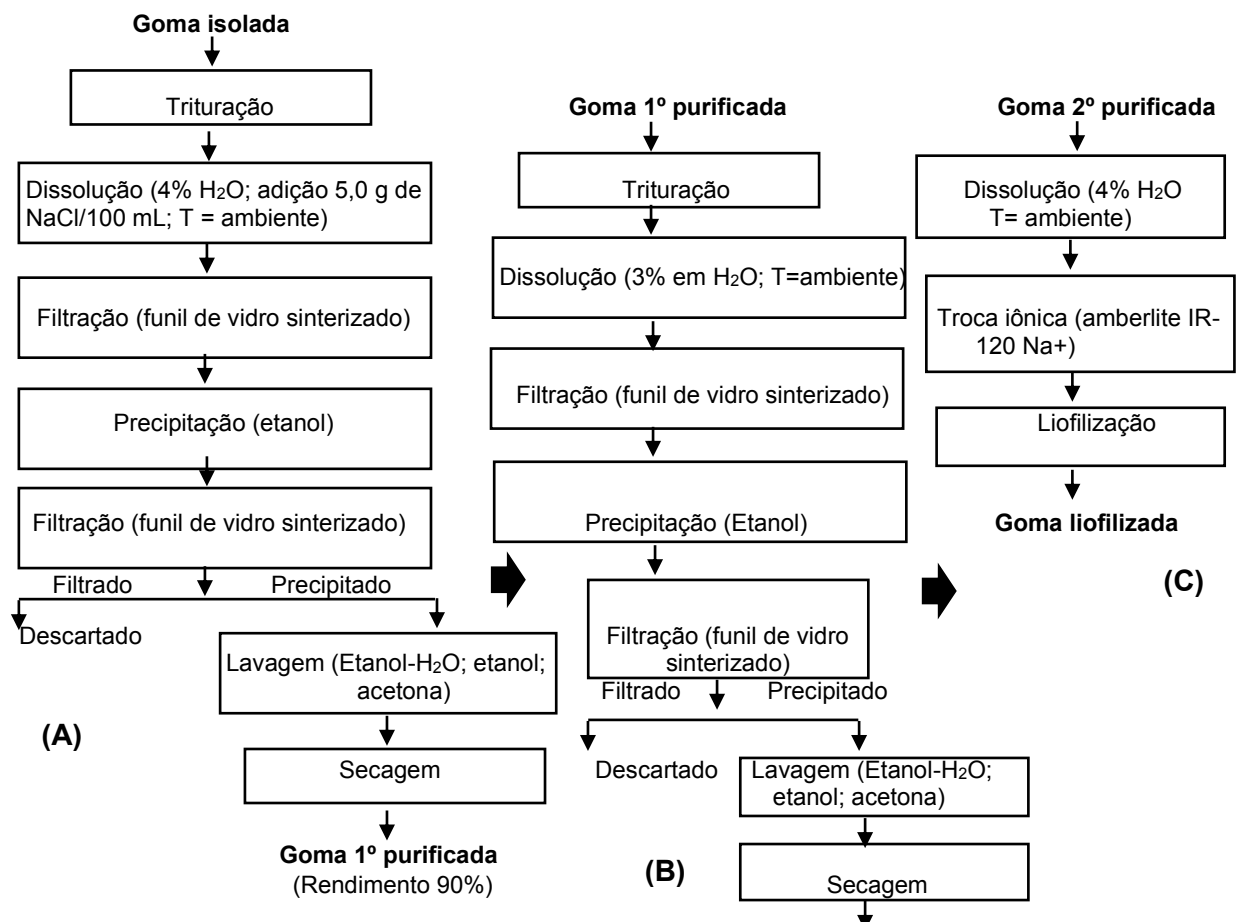


FIGURA 4. Etapas do processo de isolamento da goma de cajueiro pelos métodos: **A=** Rinaudo-Milas e **B=** Anderson. **Fonte:** Rodrigues, Paula e Costa (1993).

Rodrigues, Paula e Costa (1993) ao comparar os métodos de isolamento supracitados, obtiveram rendimentos divergentes (Rinaudo e Milas = 78%; Anderson

Bell e Millar = 50%). Porém, observaram muitas similaridades quanto a composição centesimal e propriedades físico-químicas das amostras obtidas por ambos os métodos. Os autores concluíram que apesar do procedimento descrito por Rinaudo e Milas (1991) ter apresentado maior rendimento e de ter sido realizado em um menor intervalo de tempo, ele apresenta algumas limitações potenciais, as quais contemplam a perda de açúcares lábeis e o fracionamento do material devido ao processo de recuperação do sólido efetuado por meio da precipitação com etanol. Por isso, foi sugerido que para a obtenção de uma GC com maior grau de pureza (imprescindível para estudos e aplicações mais refinadas) e totalmente transformada em sal de sódio será necessária a execução de etapas adicionais, uma de isolamento e duas de purificação como sugerido por Rinaudo e Milas (1991) ou uma diálise com NaCl 0,15 M como descrito por Lima *et al.* (2002).

Com relação a purificação da GC, esta etapa ainda permanece basicamente restrita ao protocolo reportado por Costa, Rodrigues e de Paula (1996) (Figura 5A - C). Variações/adaptações oriundas deste também são descritas na literatura, sobretudo por Torquato *et al.* (2004) (Azeredo *et al.*, 2012; Carvalho *et al.*, 2018; de Oliveira *et al.*, 2009; Pinto *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2018b; Kim *et al.*, 2018).



Goma 2º purificada
(Rendimento 77%)

FIGURA 5. Etapas do processo de purificação da goma de cajueiro: **A** = Primeira Purificação; **B** = Segunda Purificação e **C** = Liofilização. **Fonte:** Costa, Rodrigues e de Paula (1996).

O processo descrito por Costa, Rodrigues e de Paula (1996) consiste, de maneira sucinta, em sucessivas dispersões da goma em meio aquoso, com subsequentes precipitações da mesma em etanol, lavagens com solventes polares, seguida pela adsorção em coluna de troca iônica e liofilização ao término do processo (Campos *et al.*, 2012).

A primeira purificação (Figura 5A) teve como objetivo, a remover as impurezas remanescentes da etapa de isolamento e substituir os cátions presentes na goma (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) por Na^+ por meio da adição de cloreto de sódio em excesso (Costa, Rodrigues e de Paula, 1996). O excesso de Na^+ que precipitou com a goma na primeira purificação (Figura 5A) foi eliminado na segunda (Figura 5B). Ao término do processo, obteve-se um material predominantemente na forma de sal, com menor viscosidade intrínseca e massa molar ponderada. O percentual de ácidos urônicos foi mantido.

3.1.3 Estratégias emergentes para a extração dos polissacarídeos de exsudatos naturais

Os métodos de extração e purificação de biopolímeros em geral, são influenciados por diversos fatores, os quais exercem impacto direto na eficiência do processo e na qualidade final do produto resultante.

Dentre os fatores comumente avaliados, destacam-se a metodologia utilizada, o pH do solvente extrator ou da matriz a ser extraída, a relação solvente: matéria-prima, o binômio tempo-temperatura, a natureza química/polaridade dos solventes utilizados, as propriedades intrínsecas da matéria-prima (viscosidade e solubilidade), a granulometria da matriz polimérica bruta e isolada, a velocidade de agitação da mesma, o tipo de impureza presente no material, o número de ciclos/etapas de extração e purificação, a presença e concentração de NaCl, dentre outros (Lima *et al.*, 2002; Lefsih *et al.*, 2017). Qualquer fator que potencialize a difusividade e a solubilidade da matriz polimérica favorecerá a extração (Zhang, Lin e Ye, 2018).

Extrações aquosas sólido-líquido a frio, a quente e/ ou alcalina estão entre os métodos convencionais mais amplamente utilizados para obtenção de polissacarídeos em geral (Colodel *et al.*, 2018; Jafari *et al.*, 2017; Nazir, Wani e Masoodi, 2017; Raji *et al.*, 2017; Tian *et al.*, 2017). São métodos facilmente executáveis, entretanto apresentam algumas desvantagens, tais como elevado consumo energético, especialmente nos métodos à quente, os quais requerem altos níveis de temperatura para que ocorra à transferência de massa indispensável ao processo. Além disso, essa metodologia demanda do tempo operacional prolongado, proveniente de uma taxa de extração lenta que pode resultar na degradação de compostos termolábeis de interesse tecnológico, contribuindo na oneração dos custos de produção, somado ainda a um rendimento insatisfatório (Arasi, Rao e Bagyalakshmi, 2016; Nagpal *et al.*, 2018; Rostami e Gharibzahedi, 2016; Tian *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2015b;).

Nas últimas duas décadas, essas deficiências têm impulsionado cientistas e pesquisadores a desenvolver e/ou aprimorar métodos alternativos de extração, passíveis de automação e que superem as limitações dos métodos convencionais (Chemat *et al.*, 2017). Como proposta, têm-se destacado a utilização do ultrassom (Chen *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2018b; Sekachaei *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016c), do micro-ondas (Leão *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2015a; Rostami e Gharibzahedi, 2016), a utilização de enzimas (Mai *et al.*, 2015; Nguyen *et al.*, 2017), do campo elétrico pulsado (de Oliveira *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016; Parniakov *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2017), do aquecimento ôhmico (Saberian *et al.*, 2018), dos fluidos supercríticos (Chen *et al.*, 2014a; Saravana *et al.*, 2018; Zou *et al.*, 2018), da alta pressão (Chen *et al.*, 2014b; Guo *et al.*, 2014; Shene *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2016) ou da combinação simultânea destes métodos (Liu *et al.*, 2015b; Lu *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2018) como alternativa aos métodos convencionais.

Dentre os métodos supracitados, a extração assistida por ultrassom (EAU) destaca-se dos demais em virtude das múltiplas vantagens que apresenta, sobretudo sobre a extração convencional (Kumari *et al.*, 2017a), o que é corroborado por um número expressivo de estudos (Tabela 5), os quais reportaram um rendimento do composto alvo obtido por EAU superior aos obtidos por meio dos métodos convencionais.

Tabela 5: Análise comparativa da extração sólido-líquido convencional (S-L) e assistida por ultrassom (EAU) em estudos recentes.

Matriz	Composto Alvo	Condições Operacionais*	Resultado**	Referência
Frutos da <i>Zizyphus jujuba cv</i>	Polissacarídeos	<u>S-L</u> : T = 3 horas; Tmp = 80°C. <u>EAU</u> : T=20min; Tmp=50°C;	<u>S-L</u> : Ymáx=6,23% <u>EAU</u> :Ymáx=7,95%	Li <i>et al.</i> (2014).
Rizoma do <i>Alisma orientalis</i> .	Polissacarídeos	<u>S-L</u> : LI:SO = 30:1 mL/g; T = 120 min; Tmp = 75°C. <u>EAU</u> : T=75,2min;Tmp=76,1°C; LI:SO= 30:1 mL/g.	<u>S-L</u> : Ymáx=3,41% <u>EAU</u> :Ymáx=6,90%	Zhao <i>et al.</i> (2015).
Raízes da <i>Sphallerocarpus gracilis</i>	Polissacarídeos	<u>S-L</u> : LI:SO=20:1 mL/g; T=3,6 horas; Tmp = 93°C; <u>EAU</u> : LI:SO=17:1 mL/g; P=300W; Tmp=81°C.	<u>S-L</u> :Ymáx= 3,79% <u>EAU</u> :Ymáx=6,04%	Ma <i>et al.</i> (2016).
Casca de maracujá	Pectina	<u>S-L</u> : LI:SO=30:1 mL/g; T=10 min Tmp = 85°C; pH=2,0 <u>EAU</u> : LI:SO=30:1 mL/g;	<u>S-L</u> :Ymáx= 7,95% <u>EAU</u> :Ymáx=12,67%	de Oliveira <i>et al.</i> (2016).
Feno-grego (<i>Trigonella foenum graecum</i>)	Polissacarídeos	P=644W/cm ² ; T=10 min; Tmp = 85°C, pH=2,0. <u>S-L</u> : LI:SO = 30:1 mL/g; T = 180 min; Tmp = 25°C. <u>EAU</u> : P= 120 W; T=22 min; LI:SO = 30:1 mL/g.	<u>S-L</u> : Ymáx=20,51% <u>EAU</u> :Ymáx=33,49%	Kia, Ganjloo e Bimakr (2018).
Planta <i>Lilium davidiivar.</i>	Polissacarídeos	<u>S-L</u> : LI:SO=12:1 g/g; T=120 min Tmp = 70°C. <u>EAU</u> : LI:SO=12:1 g/g; P=60W; Frq = 40kHz; T=120 min; Tmp = 70°C.	<u>S-L</u> :Ymáx= 7,62% <u>EAU</u> :Ymáx=12,86%	Zhang, Teng, e Zhang (2018).

* Extração Convencional Sólido-Líquido (S-L); Extração Assistida por Ultrassom (EAU); P = potência; T=tempo; Tmp = temperatura; LI:SO = razão líquido: sólido; Frq= frequência. ** Ymáx = rendimento máximo.

A eficiência da EAU é atribuída ao seu mecanismo de ação, composto pela propagação de ondas sonoras de alta frequência (10 Hz-20 kHz), acima da capacidade auditiva humana (Tiwari *et al.*, 2015). Essas ondas ao serem propagadas em meio físico, promovem um gradiente de pressão que induz a uma sequência de compressões e rarefações nas moléculas do meio. Se o processo de rarefação (pressão negativa) excede as forças de atração entre as moléculas da fase contínua, ocorre a formação de bolhas a partir dos núcleos de gás presentes no meio. Essas bolhas crescem ao longo de vários ciclos até tornarem-se instáveis e ao se colapsarem, implodem violentamente (Kumari *et al.*, 2018b), gerando desse modo um fenômeno intrínseco a esse método de extração, denominado “cavitação acústica” (Tiwari *et al.*, 2015) (Figura 6).

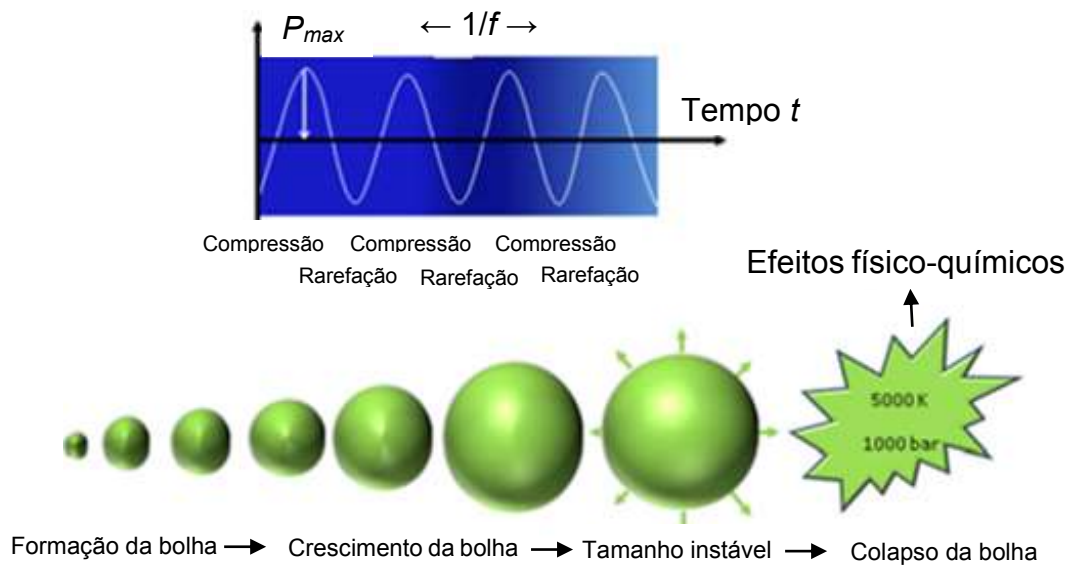


Figura 6. Representação esquemática do mecanismo de cavitação acústica. **Fonte:** Kumari *et al.* (2018b).

A cavitação acústica é a principal força motriz da EAU e é responsável pela formação, expansão e colapso de bolhas (Tiwari *et al.*, 2015; Lavilla e Bendicho, 2018). As implosões assimétricas das bolhas geradas pela cavitação promovem um incremento pontual da pressão e da temperatura na fase contínua do sistema, intensificando a força de cisalhamento que produz micro jatos direcionados à interface dos materiais biológicos. Esses micros jatos são capazes de gerar diversos fenômenos físicos, dentre os quais, a erosão, a fragmentação e a descamação superficial da matriz processada (Chemat *et al.*, 2017; Wen *et al.*, 2018), além do fluxo acústico, vibração e das ondas de choque. Entre os fenômenos químicos, o principal consiste na formação de radicais livres. Ambos os efeitos estão associados à frequência, por exemplo, os efeitos físicos dominam em frequências mais baixas de 20-100 kHz, enquanto os efeitos químicos predominam em frequências de 200-500 kHz e em frequências mais elevadas (> 1 MHz) (Tiwari *et al.*, 2015).

Esses fenômenos podem atuar isoladamente ou sinergicamente na extração de compostos naturais de interesse presentes em materiais biológicos (Wen *et al.*, 2018) nos quais atuam intensificando a difusão do solvente extrator para o interior da célula, favorecendo a transferência de massa intracelular para a fase contínua (Fan *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2015; Tiwari *et al.*, 2015; Dhanani *et al.*, 2017; Kumari *et al.*, 2018b; Nipornram *et al.*, 2018). Adicionalmente, a implosão das bolhas de cavitação

em um meio líquido, leva à macro turbulências e micro homogeneização do sistema (Chemat *et al.*, 2017), maximizando a cinética da extração.

Os mecanismos de ação exato associados a todos esses fenômenos, ainda não foram elucidados completamente, porém vale ressaltar a importância e necessidade de conhecê-los para um aproveitamento integral do ultrassom como um recurso tecnológico indispensável aos processos modernos de extração e purificação de compostos naturais. A Tabela 6 apresenta de forma sucinta os principais fenômenos físicos da EAU e seus respectivos efeitos.

Tabela 6: Principais fenômenos físicos ocasionados pela extração assistida por ultrassom (EAU) e seus respectivos efeitos.

Fenômeno Físico	Definição	Efeito	Resultado
Fragmentação	Redução das dimensões da matriz estudada.	Maximização da área de contato.	Incremento da transferência de massa, o que leva ao aumento do rendimento.
Erosão	Desgaste/abrasão da superfície da matriz biológica.	Aumenta a difusão do solvente no interior das células biológicas	Aumenta a taxa de extração e de solubilização do composto alvo.
Formação de Poros/Canais	Aumento da profundidade e velocidade de iserção do solvente em canais e poros.	Aumenta a taxa de absorção do solvente extrator.	Aumenta a taxa de difusão e dessorção do soluto na fase contínua.
Destruição das estruturas celulares	Modificações físicas na estrutura da célula.	Aumenta a degradação da parede celular da matriz biológica, originando estrutura de formato indefinido.	Aumenta a difusão do solvente na célula, ocasionando assim incremento na transferência de massa para a fase contínua.

Fonte: Adaptado Chemat *et al.* (2017).

A EAU possui ainda a vantagem de acelerar o processo de extração a baixas temperaturas, causando menos danos às propriedades estruturais e moleculares da matriz vegetal. Comparativamente às outras técnicas emergentes de extração, a EAU é mais segura, econômica, ambientalmente sustentável e mais facilmente operável. Devido a essas vantagens têm gerado uma aplicação crescente desse recurso nos processos de extração e isolamento dos polissacarídeos, a exemplo das gomas naturais (Tian *et al.*, 2017; Wang *et al.* 2016c). No entanto, até o presente momento, não há relatos na literatura científica da extração da goma de cajueiro assistida por tecnologias emergentes. As pesquisas publicadas com esse biopolímero até então, limitam-se a extração sólido-líquido convencional como recurso para obtenção da goma, contrapondo-se desse modo às tendências atuais modernas de extração e purificação dos materiais biológicos de interesse.

3.1.4 Otimização dos processos de extração e purificação da goma do cajueiro

A literatura científica possui um número substancial de estudos (Gangopadhyay *et al.*, 2015; Han *et al.*, 2016; Jouki *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2017; Niknezhad *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015) que enfatizam a investigação exploratória das variáveis do processo de obtenção de polissacarídeos em geral. Para isso, utilizam-se de recursos estatísticos cuja finalidade consiste na otimização e predição das condições ideais de processo, dentre os quais, um dos mais utilizados é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) via Delineamento Composto Central Rotacional-DCCR.

A MSR é um método estatístico multivariado eficaz para otimização de processos experimentais, desde os mais simples até os de elevado grau de complexidade. Ele possibilita gerar uma equação polinomial, que se ajustada, poderá ser utilizada para fins preditivos, fornecendo informações úteis e essenciais à otimização do processo por meio da combinação dos níveis dos fatores que forneçam as melhores respostas para o processo. Esse comportamento pode ainda ser ilustrado por meio de gráficos de contorno ou de superfície de resposta (Tian *et al.*, 2017).

Campos *et al.* (2016), avaliaram o efeito da temperatura (30-80 °C), do tempo de extração (2-4 h) e da razão água: semente (10:1-30:1) sobre o rendimento e as propriedades tecnológicas da mucilagem de semente de chia, utilizando a MSR e DCCR na extração convencional e obtiveram nas condições otimizadas (80 °C, 4h e 30:1) um rendimento de 4,95 g.100g⁻¹ de semente.

Maran *et al.* (2016), estudaram o efeito da temperatura de extração (35-55 °C), do tempo (1-5 h) e da relação sólido-líquido (1:5-1:25 g.mL⁻¹) na extração convencional do polissacarídeo de sementes de algodão asiático (*Gossypium arboreum* L.), utilizando o MSR via DCCR e obtiveram um rendimento de 8,67% g.mL⁻¹ de sementes nas condições otimizadas (temperatura 45 °C, tempo 3 h e razão sólido-líquido de 1:15).

Sadeghi *et al.* (2017), propuseram a otimização da extração assistida por ultrassom da goma de semente de marmelo utilizando MSR com DCCR. As variáveis independentes estudadas foram: temperatura de extração (25-55 °C), tempo do processo (3-10 min) e pH do solvente extrator (6-8). Foram avaliadas quanto à eficiência do rendimento de extração da goma (%) e viscosidade (mPas). As condições operacionais ótimas foram previstas pela MSR como uma temperatura de

extração de 38,03 °C, pH de 6,35 e tempo (ultra-sonicação) de 7,68 min. Nestas condições, o rendimento e a viscosidade foram respectivamente 14,09% e 52,4 mPas. A aplicação da MSR possibilita a redução do número de ensaios experimentais e considera as interações entre múltiplos efeitos (Xu *et al.*, 2017), mantendo a acurácia na análise estatística dos dados, sem quaisquer perdas de informações essenciais, além de reduzir custos com material, recurso humano e tempo.

No entanto, ainda permanece uma lacuna quanto a existência de estudos dessa natureza, direcionados ao processo global (extração e purificação) para obtenção da goma de cajueiro, até então limitados somente as investigações na etapa de extração propostas por Lacina, Martin e Soumaila (2017), Pinto, Silva e Mansur (2018) e Soro, Djè e Dabonné (2018) (Tabela 7). Tal observação reforça a ausência e necessidade emergencial de um protocolo oficial para obtenção da goma, obtido sob condições otimizadas, que contemple todas as etapas do processo e seja facilmente reproduzível.

A utilização da MSR é fundamental no processo de extração e purificação da GC em função da complexidade intrínseca para obtenção desse material, cujo processo envolve um número considerável de fatores potencialmente efetivos e que devem ser investigados simultaneamente, dada a possibilidade de haver efeito sinérgico. A MSR possibilita a maximização do rendimento da GC sem onerar demasiadamente o processo.

Com relação a extração assistida por ultrassom, os fatores intrínsecos “frequência, potência e amplitude” influenciam diretamente o efeito de cavitação, que por vezes repercutem na eficiência do método (Wen *et al.*, 2018). Além destes, devem ainda ser considerada as condições operacionais (temperatura e pressão) (Tiwari *et al.*, 2015), as inerentes ao solvente extrator (quantidade, concentração, reatividade) e a matriz biológica (relação solvente extrator: soluto) (Wen *et al.*, 2018).

Tabela 7: Estudos de otimização da extração e purificação da goma de cajueiro.

Delineamento Experimental	Descrição	Fatores	Níveis	Conclusões	Referência
Plackett-Burman	Método: Extração aquosa Etapa: Extração.	Temperatura (T), pH, razão exsudato bruto:água (E:A), granulometria (G), velocidade de agitação (V) e tempo de extração (TE).	T= 30-40°C; pH= 4-10; E:A=2-6 g/mL; G= 0,5-1 e 1,5-2 mm; V=0-300 rpm; TE=20-40min.	O pH foi a única variável que não exerceu efeito significativo na extração da goma. O rendimento máximo foi 87,31%.	Lacina, Martin e Soumaila (2017).

Extração: Delineamento inteiramente casualizado. Purificação: Fatorial 2 ² com três repetições no ponto central.	Método: Extração aquosa. Etapa: Extração e purificação.	Extração: Concentração de NaCl (C _{NaCl}); Nº Ciclos de extração (Nc). Purificação: Concentração aquosa do exsudato (CE); Razão etanol: exsudato (ET:EX).	C _{NaCl} = 3-9 g; Nc = 1-3; CE = 5; 7,5 e 10% (m/v); ET:EX = 4:1; 6:1; 8:1 (V/V).	Rendimento máximo 76,48% nas seguintes condições: 7% (m/v) de CE ET:EX = 4:1 e 2 ciclos de extração.	Pinto, Silva e Mansur (2018).
Box-Behnken	Método: Extração aquosa. Etapa: Extração	Temperatura (T); Velocidade de Agitação (VG); Razão água: exsudato (A:EX); Tempo (TM).	T= 30; 60; 90 (°C); VG=0;150 e 300 (rpm); A:EX=2; 4; 6 (mL:g); TM=20; 30 e 40 (min).	Rendimento máximo validado= 90,76%, nas condições otimizadas: 75°C, 225 rpm, 6 mL/g e 35 min.	Soro, Djè e Dabonné (2018).

Cada método de extração deverá ser submetido a otimização quando utilizado sob condições diferentes das usualmente aplicadas. Azwanida (2015) afirmou que as condições ideais de processo são exclusivas para cada material. O que sugere a necessidade de uma abordagem para a obtenção da GC que contemple a sua otimização por meio da MSR.

3.1.5 Propriedades Técnico-funcionais da goma de cajueiro nativa e modificada

Nos últimos anos, a goma de cajueiro tem despertado muita atenção de pesquisadores e cientistas de diversas áreas do conhecimento, como pode ser visto na literatura (Kumar *et al.*, 2012). Esse interesse decorre sobretudo em virtude das propriedades únicas deste polissacarídeo, resultantes da sua estrutura, composição química e conformação molecular. Aliado ainda as suas múltiplas possibilidades de modificação química ou física para aplicações específicas.

Silva *et al.* (2004) constataram que a carboximetilação da goma de cajueiro em meio alcalino composto por ácido monocloroacético (MCA) como agente esterificante, promoveu redução da viscosidade intrínseca na goma.

Silva *et al.* (2006) realizaram modificação química na goma por meio da reticulação e carboximetilação com epiclorigrina (E) para obtenção de géis. O grau de inchamento dos géis diminuiu com o incremento da razão molar E/GC em virtude do aumento da densidade devido ao processo de reticulação. A estabilidade térmica da GC nativa, da goma carboximetilada (CMCG) e dos seus géis derivados reticulados

(CGgel3) e do carboximetilado reticulado (CMCGgel3), seguiu a seguinte ordem: CGgel3 > CMCG > CMCGgel3 > GC.

Cunha *et al.* (2007) promoveram a oxidação da GC para ampliar o comportamento polieletrólítico, alcançado pelo incremento de ácidos urônicos na cadeia polimérica, obtendo-se ao final um material com maior viscosidade (10%) em meio aquoso.

Neto *et al.* (2011) propuseram a modificação da GC por meio da sulfatação em piridina: formamida e constataram um incremento de 4% na viscosidade da goma em meio aquoso. Observaram ainda, maior estabilidade térmica desses derivados até 200 °C. Os autores concluíram ainda que a goma sulfatada apresentou características adequadas para sua utilização na preparação de nanopartículas de complexos polieletrólíticos.

Pitombeira *et al.* (2015) obtiveram nanopartículas com a goma de cajueiro acetilada para atuarem como nanocarreadoras do fármaco indometacina e observaram boa estabilidade do sistema coloidal durante o período de armazenamento de um ano. Os estudos de liberação *in vitro*, mostraram liberação intensa do fármaco nas primeiras 2 horas, seguida por uma liberação controlada até 72 horas.

Porto, Augusto, Terekhov, Hamaker e Cristianini (2015a) propuseram aplicação de um recurso físico denominado “alta pressão dinâmica”, para modificação e melhoramento das propriedades tecnológicas da GC. Os resultados mostraram uma redução na viscosidade da goma, incremento na solubilidade, intumescimento e capacidade de absorção de óleo.

3.1.6 Aplicações da Goma de Cajueiro

3.1.6.1 Área farmacêutica e médica

Nas áreas médica e farmacêutica, os estudos com a goma de cajueiro têm evidenciado um excelente desempenho da mesma como emulsificante em formulações farmacêuticas (Asantewaa *et al.*, 2011), atividade antitumoral (Florêncio *et al.*, 2007; Mothé, de Souza e Calazans, 2008), efeito cicatrizante (Schirato, *et al.*, 2006), gastroprotetor (Carvalho *et al.*, 2015), atividade antidiarréica (Araújo *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2005), efeito antimicrobiano (Marques, Albuquerque e Xavier-

Filho, 1992; Quelemes *et al.*, 2013; Torquato *et al.*, 2004), potencial terapêutico, atividade antinociceptiva e antiinflamatória (da Silva *et al.*, 2018b).

Destaque maior nessa área, têm sido dado a utilização da GC como excipiente farmacêutico para produção de comprimidos (Pinto, Silva e Mansur, 2018) e (Okoye *et al.*, 2009) e em pastas dentais de aceclofenaco (Hasnain *et al.*, 2018), além de sistema carreador (Bandeira, 2016; Olorunsola *et al.*, 2016) de diclofenaco (Dias *et al.*, 2016), sistema transdérmico e agente encapsulante (Porto e Cristianini, 2018) de fármacos, como por exemplo, da anfotericina B (Lima *et al.*, 2018), indometacina (Pitombeira *et al.*, 2015), isoxsuprina (Das *et al.*, 2014) e metronidazol (Ofori-Kwakyee, Asantewaa e Kipo, 2010).

As aplicações na área médica incluem ainda a utilização da goma de cajueiro em dispositivos nanobiomédicos (Araújo *et al.*, 2012) e blendas poliméricas bioativas e biocompatíveis (Cordeiro *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2016) para tratamento tópico de feridas e edemas como agente antibacteriano e cicatricial de lesões cutâneas (Lustosa *et al.*, 2017; Magalhães *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2015).

3.1.6.2 Área de Alimentos

A GC apresenta -se como um recurso potencialmente útil para a indústria de alimentos. É atóxica, inodora e insípida. Interage fortemente com a água e possui uma ampla gama de aplicações como: emulsificação, espessante e oferece desempenho satisfatório no encapsulamento de diversos compostos ativos (Mothé e Rao, 2000). Estudos científicos corroboram e enfatizam a importância desse hidrocoloide na indústria de alimentos. A Tabela 8 apresenta o resultado sintetizado dos estudos compilados, os quais sugerem aplicações potenciais para a goma de cajueiro na área de alimentos.

Tabela 8. Aplicações Potenciais da Goma de Cajueiro na Indústria de Alimentos.

Aplicação/Proposta	Resultados*	Referência
Cobertura comestível em morangos.	Atividade antimicrobiana contra <i>Penicillium</i> sp., <i>A. fumigatus</i> e <i>S. sclerotiorum</i> .	Cruz <i>et al.</i> (2016).
Nanopartícula (NP) de goma de cajueiro com ácido acrílico.	NP com um CGR/AA de 0,5 foram menores e tiveram uma maior estabilidade de armazenamento do que NP com um CGR/AA de 1,0 ou 2.	da Silva <i>et al.</i> (2009).
Nanocompósitos de GC encapsulada com nanomagnetita (NM).	↓ a região amorfa da goma pela adição de nanopartículas de NM. A T_g e a T_m foram maiores que os da goma pura. Os resultados do TGA indicaram que a temperatura de decomposição térmica do compósito ↑ com o ↑ na concentração de NM.	Ramesan e Surya (2017).
Filmes e coberturas comestíveis de GC e amido de mandioca (AM) e montmorilonita (MMT) aplicados em castanhas de caju (CCs).	Revestimentos de AM-GC com ou sem MMT foram eficazes na ↓ das taxas de oxidação das CCs. Por outro lado, a presença de MMT ↑ a proteção do revestimento contra a perda de umidade.	Pinto <i>et al.</i> (2015).
Nanocompósitos biopoliméricos de poli (álcool vinílico) (PVA), goma de cajueiro com e sem partículas de púmice.	↓ dos domínios amorfos da blenda polimérica com o ↑ da concentração das partículas de púmice. Houve ↑ da T_g e T_m na presença de púmice.	Ramesan <i>et al.</i> (2018a)
Revestimentos comestíveis de goma de cajueiro-carboximetilcelulose (CMC) na vida útil de goiabas inteiras e cortadas.	Os revestimentos ↓ a perda de massa, preservaram a firmeza e retardaram as mudanças na cor dos frutos por um período de 12 dias a 25–28 °C, 76,0 ± 12,4% UR.	Forato <i>et al.</i> (2015).
Blendas poliméricas biodegradáveis de GC e quitosana (Q).	O filme de goma de cajueiro apresentou uma superfície lisa, porém com fissuras frágeis que se propagaram ao longo da matrix.	Martins, Morgado e Assis (2014).
Blendas poliméricas de alginato com a goma de cajueiro com $CaCl_2$.	RT, MY, e BVA dos filmes foram favorecidos por maiores tempos de imersão em $CaCl_2$ e menores concentrações da GC.	Azeredo <i>et al.</i> (2012).
Blendas poliméricas de (PVA)/GC/nanopartículas de magnetita (NM).	↑ da T_g ; ↓ da flexibilidade do filme; ↑ estabilidade térmica e resistência à tração e ↓ no alongamento na ruptura com o ↑ NM.	Ramesan <i>et al.</i> (2018b).
Filme biodegradável de Carboximetilcelulose e GC.	A combinação da GC com CMC, ↑ a hidrofobicidade dos filmes. Os filmes de GC / CMC/glicerol foram considerados materiais potenciais para aplicações tecnológicas.	de Britto, de Rizzo e Assis (2012).

Blenda de polipirrol (PPy) e goma de cajueiro	Este estudo demonstrou a viabilidade de produzir uma alternativa biológica de filme condutivo por eletrodeposição de PPy / GC.	Castro <i>et al.</i> (2017).
Utilização da GC para imobilização e recuperação da peroxidase (HRP).	A GC mostrou-se eficiente na imobilização da peroxidase. A imobilização covalente da HRP foi otimizada e alcançou um rendimento de 25,4% quando 98,2 U de HRP foi adicionado a 15 mg de GC ativada com glutaraldeído.	Silva <i>et al.</i> (2010)
NPA + GC para encapsulamento de óleo essencial (<i>L. sidoides</i>) (LS).	Boa eficiência de encapsulação. O sistema apresentou-se como um potencial sistema de liberação controlada.	de Oliveira, Paula e de Paula (2014).
Microencapsulação de óleo essencial de gengibre com GC+ inulina (I)	O tratamento (3:1 GC:I m/m) apresentou a maior eficiência de encapsulação. Não houve rachaduras, obteve boa estabilidade térmica, não apresentou alteração de fase em meio com alta a_w .	Fernandes <i>et al.</i> (2016).
Microencapsulação de extratos crioconcentrados de café.	A goma de cajueiro apresentou desempenho semelhante à goma arábica como material de parede, conferindo proteção aos compostos voláteis do extrato.	Rodrigues e Grosso (2008).
Goma de cajueiro e quitosana (Q) para microencapsulação do óleo de pequi.	$Y_m = 60\%$; Melhor condição: GC/Q= 22:1 em Ph 4,5. Tamanho médio das micropartículas foi de 4,8 e 2,7 μm para CG / Q.	Carvalho <i>et al.</i> (2018).
Microencapsulamento do extrato de chá verde (<i>Camellia sinensis</i> var <i>Assamica</i>).	As micropartículas apresentaram potencial como ingrediente alimentício e promotor de benefícios à saúde. A solubilidade variou de 63% a 72,66%.	Silva <i>et al.</i> (2018).
Nanogéis de quitosana / goma de caju para encapsulamento de óleo essencial.	Razão matriz: óleo (10: 2), goma: quitosana (1: 1) e 5% de goma apresentaram alta carga (11,8%) e eficiência de encapsulação (70%).	Abreu <i>et al.</i> (2012).
Estabilidade oxidativa em óleo de peixe microencapsulado com GC.	Comparando a goma arábica, as micropartículas produzidas usando GC foram mais higroscópicas, entretanto a eficiência de encapsulação foi maior e a oxidação do óleo foi menos pronunciada.	Botrel <i>et al.</i> (2017)
Nanoencapsulação de óleo essencial de <i>Lippia sidoides</i> em quitosana e misturas das gomas de cajueiro, chichá e angico.	$\zeta = + 30$ mV a $- 40$ mV; carga de nanopartículas variaram de 6,7% -15,6%, com uma eficiência média de encapsulamento de 62%; as amostras com altas taxas de GC apresentaram alto teor de óleo nanoencapsulado.	Paula <i>et al.</i> (2017)
GC como agente auxiliar de secagem por aspersão do suco de caju.	A GC atuou como substituto promissor de maltodextrina, sendo mais eficaz do que está ao produzir um pó com boas propriedades de fluxo e solubilidade em água.	de Oliveira <i>et al.</i> (2009)

Substituição total e parcial da maltodextrina (MT) por GC como auxiliar de secagem por atomização do extrato de bagaço de acerola.	Não houve diferença estatisticamente significativa sobre os teores de AA e AC do extrato quando utilizada a GC ou a MT. As condições otimizadas do processo: Te = 170°C, R= 5:1.	Moreira <i>et al.</i> (2010).
Agente clarificante em suco de caju.	A GC (4,75 g.L ⁻¹) foi eficiente como agente clarificador do suco de caju. Reduziu os teores protéicos e de taninos do suco.	Naka <i>et al.</i> (2016).
Emulsificante	A goma de cajueiro apresentou boas propriedades emulsificantes em emulsões líquidas, sendo um ingrediente promissor para ser utilizado em emulsões de bebidas.	Porto e Cristianini, (2014c).
Atividade antimicrobiana da GC bruto e purificada.	A GC purificada apresentou atividade antimicrobiana relevante contra a maioria das bactérias estudadas, e a GC bruta apresentou atividade antimicrobiana apenas contra bactérias Gram-positivas (MRSA, MSSA, <i>Listeria innocua</i> e <i>Enterococcus faecium</i>).	Campos <i>et al.</i> (2012)

* GC = goma de cajueiro; a_w = atividade de água; CGR / AA = relação molar goma de cajueiro: ácido acrílico; Tg= Temperatura de transição vítrea; Tm = temperatura de fusão; Ym = rendimento das micropartículas; UR= umidade relativa; RT = resistência à tração; MY=módulo de Young; BVA = barreira ao vapor de água; ↑ = aumento; ↓= diminuição; PVA= poli (álcool vinílico); ζ= potencial zeta; NPA = nonopartículas de alginato; CMC = Carboximetilcelulose; U= unidade enzimática (a quantidade de enzima que produz um aumento de 0,1 na absorvância); AA=ácido ascórbico; AC= antocianina; Te = Temperatura de entrada; R = razão GC ou MT: extrato de acerola.

3.1.7 Outras áreas

Há estudos com a GC em áreas como a biotecnologia, na produção de sistemas de encapsulamento e liberação controlada de óleos essenciais com atividade larvicida contra o *Aedes aegypti* (Paula *et al.*, 2011; Paula *et al.*, 2012) e como suporte para purificação de produtos biológicos (Sarubbo *et al.*, 2007).

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

Os polissacarídeos extraídos de fontes naturais são uma importante classe de macromoléculas biológicas, sobretudo em virtude da sua composição química e propriedades tecnológicas e funcionais moduladas pela sua constituição. Dentro dessa classe de compostos, destaca-se os polissacarídeos ou goma de cajueiro, extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale* L. Essa goma possui relevantes e múltiplas propriedade técnico-funcionais, o que vêm sendo reportado em diversos estudos e a torna um recurso potencial para a ser explorado pela indústria química, farmacêutica e alimentícia, inclusive como um potencial substituto da goma arábica. Porém, é importante destacar os desafios a serem suplantados com relação aos processos que envolvem a extração e purificação dessa biomacromolécula, até então obtida por protocolos analíticos clássicos e que oferecem rendimentos insatisfatórios, oneram os custos produtivos e limitam dessa forma um maior aproveitamento desse recurso natural.

Nesse contexto, métodos considerados emergentes, a exemplo da extração assistida por ultrassom, enzimas, micro-ondas, alta pressão hidrostática, dentre outras, associados a ferradas estatística de otimização das condições operacionais do processo, vêm sendo descritos como recursos tecnológicos promissores no campo da extração e purificação de biomacromoléculas naturais.

O que torna essa revisão de literatura importante para pesquisas futuras no campo das biomacromoléculas naturais, especialmente daquelas extraídas do exsudato da *Anacardium occidentale* L., tanto ao fornecer fundamentos teóricos essenciais no estudo dos polissacarídeos, quanto por identificar problemas ou limitações ainda existentes nessa área e que precisam e podem ser solucionados, além de propor possíveis recursos para resolução da problemática identificada.

5. Referências Bibliográficas

- Abreu, F. O.; Oliveira, E. F.; Paula, H. C.; de Paula, R. C. Chitosan/cashew gum nanogels for essential oil encapsulation. **Carbohydrate polymers**, v. 89, n. 4, p. 1277-1282, 2012.
- Aditivos e Ingredientes. Os tipos de gomas e suas aplicações na indústria. **Revista Aditivos e Ingredientes**. Brasil. São Paulo., nº. 116, p.30-39, março. 2015. Disponível em: <http://aditivosingredientes.com.br/edicoes>. Acesso em: 05.out. 2021.
- Ağçeli, G. K. A new approach to nanocomposite carbohydrate polymer films: Levan and chia seed mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 218, p. 751-759, 2022.
- Al-Assaf, S. **Analytical Techniques for The Characterization of Polysaccharides**. In: Al-Assaf, S., Coqueret, X., Khairul, Z., Haji, M. D., Sen, M., E Ulanski, P. The Radiation Chemistry of Polysaccharides. Cap. 6, p. 152-188, 2016.
- Alpizar-Reyes, E.; Carrillo-Navas, H.; Gallardo-Rivera, R.; Varela-Guerrero, V.; Alvarez-Ramirez, J.; Pérez-Alonso, C. Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. **Journal of Food Engineering**, 209, 68-75, 2017.
- Amorim, D. R., da Silva Guimarães, I., Fugikawa-Santos, L., Vega, M. L., e da Cunha, H. N. Effect of temperature on the electrical conductivity of polyaniline/cashew gum blends. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, p.123383, 2020.
- Anderson, D. M., Bell, P. C. e Millar, J. R. Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**, v.13, n. 10, p. 2189-2193, 1974.
- Anderson, D. M. W.; Bell, P. C. Structural analysis of the gum polysaccharide from *Anacardium occidentale*. **Analytica Chimica Acta**, v. 79, p. 185-197, 1975.
- Andrade, K. C.; Carvalho, C. D.; Takeiti, C. Y.; Azeredo, H. D.; Corrêa, J. D. S.; Caldas, C. M. Goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*): avaliação das modificações químicas e físicas por extrusão termoplástica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 667-671, 2013.
- Ananthakumar, R.; Chitra, K.; Satheshkumar, S. A review on applications of natural polymers in gastroretentive drug delivery system. **Drug Invention Today**, v. 10, n. 3, 2018.
- Araújo, I. M. S.; Zampa, M. F.; Moura, J. B.; Dos Santos J. R. Jr.; Eaton, P.; Zucolotto, V.; Veras, M. L. C.; De Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Leite, J. R. S. A.; Eiras, C. 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, 2012.
- Araújo, T. S.; Costa, D. S.; Sousa, N. A.; Souza, L. K.; De Araújo, S.; Oliveira, A. P.; Souza, F. B. M.; Silva, D. A.; Barbosa, A. L. R.; Leite, J. R. S. A.; Medeiros, J. V. R. Antidiarrheal activity of cashew GUM, a complex heteropolysaccharide extracted from

exudate of *Anacardium occidentale* L. in rodents. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 174, p. 299-307, 2015.

Arasi, M. A. S. A. G.; Rao, M. G.; Bagyalakshmi, J. The Comparison and Analysis of Two Extraction Methods for Polysaccharides in *Psidium guajava* L. Fruits. **Indian Journal of Pharmaceutical Education And Research**, v. 50, n. 3, p. 218-224, 2016.

Arruda, J. B. F.; Botelho, B. D.; Carvalho, T. C. **Diagnóstico da cadeia produtiva da cajucultura: um estudo de caso**. In: XXXI Encontro Nacional De Engenharia de Produção. Belo Horizonte, MG, Brasil, 04 a 07 de outubro de 2011.

Asantewaa, Y.; Oforikwakye, K.; Kipo, S. L.; Boamah, V. E.; Johnson, E. Investigation of the Emulsifying and Suspending Potential of Cashew Tree Gum in Pharmaceutical Formulations. **Int J Pharm Pharm Sci**. v. 3, n. 4, p. 215-219, 2011.

Azeez, O. S. Production of gum from cashew tree latex. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v.7, p.17-22, 2005.

Azeredo, H. M.; Magalhães, U. S.; Oliveira, S. A.; Ribeiro, H. L.; Brito, E. S.; de Moura, M. R. Tensile and water vapour properties of calcium-crosslinked alginate-cashew tree gum films. **International journal of food science & technology**, v. 47, n. 4, p. 710-715, 2012.

Azwanida, N. N. A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. **Med. Aromat. Plants**, v. 4, n. 3, p. 3-8, 2015.

Bajaj, I. B.; Survase, S. A.; Saudagar, P. S.; Singhal, R. S. Gellan gum: fermentative production, downstream processing and applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 45, n. 4, p. 341-354, 2007.

Bandeira, E. I. **Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno**. 2016. 114f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

Barros, A. B., Moura, A. F., Silva, D. A., Oliveira, T. M., Barreto, F. S., Ribeiro, W. L. C., Alves, A., P., N., N., Araújo, A., J., Morais-Filho, M., O., Ilhas, B., Medeiros, J., V., R. e Marinho-Filho, J. D. B. Evaluation of antitumor potential of cashew gum extracted from *Anacardium occidentale* Linn. **International journal of biological macromolecules**, v. 154, p. 319-328, 2020.

Barak, S.; Mudgil, D. Locust bean gum: processing, properties and food applications —a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 66, p.74-80, 2014.

Bashir, M.; Usmani, T.; Haripriya, S.; Ahmed, T. Biological and textural properties of underutilized exudate gums of Jammu and Kashmir, India. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 847-854, 2018.

BeMiller, J. N. e Huber, K. C. **Carboidratos**. In: Química de alimentos de Fennema. Artmed Editora, pp.76-129. 4th edição, 2010.

Bemiller, J. N. **Carbohydrate chemistry for food scientists**. (3th ed.) Elsevier, Woodhead Publishing e AACC International Press, 2018.

Bhat, I. M., Wani, S. M., Mir, S. A. e Masoodi, F. A. Advances in xanthan gum production, modifications and its applications. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 42, p.102328, 2022.

Bhushette, P. R.; Annature, U. S. Comparative study of Acacia nilotica exudate gum and acacia gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.102, p. 266-271, 2017.

Bouaziz, F., Koubaa, M., Neifar, M., Zouari-Ellouzi, S., Besbes, S., Chaari, F., Kamoun, A., Chaabouni, M., Chaabouni, S.E. e Ghorbel, R.E. Feasibility of using almond gum as coating agent to improve the quality of fried potato chips: evaluation of sensorial properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 800– 807, 2016.

Botrel, D. A.; Borges, S. V.; De Barros F. R. V.; Antoniassi, R.; de Faria-Machado, A. F.; de Andrade F. J. P., de Paula, R. C. M. Application of cashew tree gum on the production and stability of spray-dried fish oil. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1522-1529, 2017.

Camlica, M., Yaldiz, G. Gum yield, optimization of gum isolation, diosgenin and crude protein contents of fenugreek genotypes and cultivars grown under irrigated and dryland conditions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 110, p. 104571, 2022.

Campos, D. A., Ribeiro, A. C., Costa, E. M., Fernandes, J. C., Tavarina, F. K., Araruna, F. B.; Eiras, C.; Eaton, P.; Leite, J. R. S. A.; Pintado, M. M. Study of antimicrobial activity and atomic force microscopy imaging of the action mechanism of cashew tree gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 270-274, 2012.

Campos, B. E.; Ruivo, T. D.; da Silva Scapim, M. R.; Madrona, G. S.; Bergamasco, R. D. C. Optimization of the mucilage extraction process from chia seeds and application in ice cream as a stabilizer and emulsifier. **LWT-Food Science and Technology**, v. 65, p. 874-883, 2016.

Carvalho, N. S.; Silva, M. M.; Silva, R. O.; Nicolau, L. A. D.; Sousa, F. B. M.; Damasceno, S. R. B.; Silva, D. A.; Barbosa, A. L. R.; Leite, J. R. S. A.; Medeiros, J. V. R. Gastroprotective properties of cashew gum, a complex heteropolysaccharide of *Anacardium occidentale*, in naproxen-induced gastrointestinal damage in rats. **Drug Development Research**, v. 76, n. 3, p. 143–151, 2015.

Carvalho da S., L., Alves do Nascimento, M., Guabiraba Mendes, L., Ferro Furtado, R., Correia da Costa, J. M., Luiz Herzog Cardoso, A. Optimization of cashew gum and chitosan for microencapsulation of pequi oil by complex coacervation. **Journal of food processing and preservation**, v. 42, n.3, p.13538, 2018.

Castel, V., Rubiolo, A. C., Carrara, C. R. Improvement of emulsifying properties of Brea gum by controlled thermal treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 85, p. 93-101, 2018b.

Castro, R. A.; Monte, R. S.; Mendes, L. G.; Furtado, R. F.; Silva, A. R.; Biswas, A.; Cheng, H. N.; Alves, C. R. Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/cashew gum composite grown on gold surface in aqueous medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 1, p. 50-61, 2017.

Cerqueira, M. A. P. R.; Pereira, R. N. C.; da Silva Ramos, O. L.; Teixeira, J. A. C.; Vicente, A. A. **Edible Food Packaging: Materials and Processing Technologies**. CRC Press, 2016

Chemat, F.; Rombaut, N.; Sicaire, A. G.; Meullemiestre, A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Abert-Vian, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 540-560, 2017.

Chen, J.; Li, J.; Sun, A. D.; Zhang, B. L.; Qin, S. G.; Zhang, Y. Q. Supercritical CO₂ extraction and pre-column derivatization of polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch. seeds via gas chromatography. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 138-143, 2014a.

Chen, R.; Jin, C.; Li, H.; Liu, Z.; Lu, J.; Li, S.; Yang, S. Ultrahigh pressure extraction of polysaccharides from *Cordyceps militaris* and evaluation of antioxidant activity. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 90-99, 2014b.

Chen, C.; You, L. J.; Abbasi, A. M.; Fu, X.; Liu, R. H. Optimization for ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry fruits with antioxidant and hyperglycemic activity in vitro. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 122-132, 2015.

Colodel, C.; Vriesmann, L. C.; Teófilo, R. F.; de Oliveira P. C. L. Extraction of pectin from ponkan (*Citrus reticulata* Blanco cv. Ponkan) peel: Optimization and structural characterization. **International journal of biological macromolecules**, v. 117, p. 385-391, 2018.

Cordeiro, M. S. F.; da Silva, C. M. B.; Vieira, A. C. Q. D. M.; Nadvorny, D.; de Sá, L. L. F.; de Souza, F. R. L.; Nunes, L. C. C.; da Silva-Filho, E. C.; Rolim-Neto, P. J.; Veigas, F. B.; Ribeiro, A. J.; Soares, M. F. de L. R.; Soares-Sobrinho, J. L. Biopolymers and pilocarpine interaction study for use in drug delivery systems (DDS). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 2, p. 1777-1785, 2017.

Costa, S.; Rodrigues, J.; de Paula, R. Monitorização do Processo de Purificação de Gomas Naturais: Goma do Cajueiro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, p. 49-55, 1996.

Cruz, M. V.; Pereira-Júnior, M. A.; Batista, K. A.; Fernandes, K. F. Bioactive Edible Coating for Shelf Life Improvement of Organic Strawberries. **Anais. XXV Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Gramado-RS, 2016.

Cui, S. W. Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications. CRC press, 2005.

Cunha, P. L.; Maciel, J. S.; Sierakowski, M. R.; Paula, R.; Feitosa, J. Oxidation of cashew tree gum exudate polysaccharide with TEMPO reagent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 85-92, 2007.

Damodaran, S.; Parkin, K. L.; Fennema, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. (4th ed.), Artmed Editora, 2010.

Das, B.; Dutta, S.; Nayak, A. K.; Nanda, U. Zinc alginate-carboxymethyl cashew gum microbeads for prolonged drug release: development and optimization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 70, p. 506-515, 2014.

da Silva, D. A.; Feitosa, J. P.; Paula, H. C.; De Paula, R. C. Synthesis and characterization of cashew gum/acrylic acid nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 437-441, 2009.

da Silva, J. A., Cardoso, L. G., de Jesus Assis, D., Gomes, G. V. P., Oliveira, M. B. P. P., de Souza, C. O. e Druzian, J. I. Xanthan Gum Production by *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* IBSBF 1866 and 1867 from Lignocellulosic Agroindustrial Wastes. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 186, n. 3, p. 750-763, 2018a.

da Silva, D. P. B.; Florentino, I. F.; Da Silva, M. L. K.; Brito, A. F.; Carvalho, V. V.; Rodrigues, M. F.; Vasconcelos, G. A.; Vaz, B. G.; Pereira-Junior, M. A.; Fernandes, K. F.; Costa, E. A. Chemical characterization and pharmacological assessment of polysaccharide free, standardized cashew gum extract (*Anacardium occidentale* L.). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 213, p. 395-402, 2018b.

da Silva, D. A.; Aires, G. C. M.; Pena, R. da S. Gums—characteristics and applications in the food industry. In: **Innovation in the Food Sector Through the Valorization of Food and Agro-Food By-Products**. IntechOpen, 2020.

de Andrades, E. O., da Costa, J. M. A. R., de Lima Neto, F. E. M., de Araujo, A. R., Ribeiro, F. D. O. S., Vasconcelos, A. G., de Jesus, O. A. C., Sobrinho, J. L. S., de Almeida, M. P., Carvalho, A. P., da Silva, D. A. Acetylated cashew gum and fucan for incorporation of lycopene rich extract from red guava (*Psidium guajava* L.) in nanostructured systems: Antioxidant and antitumor capacity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 191, p. 1026-1037, 2021.

de Britto, D., de Rizzo, J. S., e Assis, O. B. Effect of carboxymethylcellulose and plasticizer concentration on wetting and mechanical properties of cashew tree gum-based films. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 17, n. 4, p. 302-311, 2012.

de Brito, E. S.; Silva, E. de O., Rodrigues, S. Caju—*Anacardium occidentale*. **Exotic Fruits**. p. 85-89, 2018.

de Jesus Oliveira, A. C., Chaves, L. L., Ribeiro, F. D. O. S., de Lima, L. R. M., Oliveira, T. C., García-Villén, F., Viseras, C., de Paula, R. C. M., Rolim-Neto, P. J., Hallwass, F. Soares, M. F. D. L. R. Microwave-initiated rapid synthesis of phthalated cashew gum for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p.117226, 2021.

de Oliveira, M. A., Maia, G. A., de Figueiredo, R. W., de Souza, A. C. R., de Brito, E. S., e de Azeredo, H. M. C. Addition of cashew tree gum to maltodextrin-based carriers for spray drying of cashew apple juice. **International journal of food science & technology**, v. 44, n. 3, p. 641-645, 2009.

de Oliveira, E. F.; Paula, H. C.; de Paula, R. C. Alginate/cashew gum nanoparticles for essential oil encapsulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 113, 146-151, 2014.

de Oliveira, C. F.; Giordani, D.; Gurak, P. D. Cladera-Olivera, F., Marczak, L. D. F. Extraction of pectin from passion fruit peel using moderate electric field and conventional heating extraction methods. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 29, p. 201-208, 2015.

de Oliveira, C. F.; Giordani, D.; Lutckemier, R.; Gurak, P. D.; Claderaolivera, F.; Marczak, L. D. F. Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound. **LWT-Food Science and Technology**, v. 71, p. 110-115, 2016.

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.

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, 1995a.

de Paula, R. C. M.; Heatley, F.; Budd, P. M. (1998). Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, n. 1, p. 27-35.

de Pinto, G. L.; Martinez, M.; Mendoza, J. A.; Ocando, e.; Rivas, C. Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. **Biochemical systematics and ecology**, v. 23, n.2, 151-156, 1995.

Deshmukh, A. S., Setty, C. M., Badiger, A. M., & Muralikrishna, K. S. Gum ghatti: A promising polysaccharide for pharmaceutical applications. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n.2, p. 980-986, 2012.

Devi, R. e Bhatia, M. Thiol functionalization of flaxseed mucilage: Preparation, characterization and evaluation as mucoadhesive polymer. **International journal of biological macromolecules**, v. 126, p. 101-106, 2019.

Delgado, L. L., e Masuelli, M. Polysaccharides: concepts and classification. **Evolution Poly Tech J**, v. 2, n. 2, p.180013, 2019.

Dias, S. F. L.; Nogueira, S. S.; Dourado, F. de F.; Guimarães, M. A.; Pitombeira, N. A. de O.; Gobbo, G. G.; Primo, F. L.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Tedesco, A. C.; Nunes, L. C. C.; Leite, J. R. S. A.; da Silva, D. R. S. Acetylated cashew gum-based nanoparticles for transdermal delivery of diclofenac diethyl amine. **Carbohydrate polymers**, v. 143, p. 254-261, 2016.

Díaz-Montes, E. Polysaccharides: Sources, Characteristics, Properties, and Their Application in Biodegradable Films. **Polysaccharides**, v. 3, n. 3, p. 480-501, 2022.

Dickinson, E. Hydrocolloids acting as emulsifying agents—How do they do it?. **Food Hydrocolloids**, v. 78, p. 2-14, 2018.

Dinesha, P.; Mohanan, P. A study of the effect of injection pressure on the combustion, performance, and emission characteristics of cardanol biofuel blend fuelled compression ignition engine. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 56-64, 2015.

Dhanani, T., Shah, S.; Gajbhiye, N. A.; Kumar, S. Effect of extraction methods on yield, phytochemical constituents, and antioxidant activity of *Withania somnifera*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1193-S1199, 2017.

Elias, H.G. **Macromolecules.1 Structure and Properties**. (second ed.), Plenum Press, New York, 1984.

Fadavi, G.; Mohammadifar, M. A., Zargarran, A.; Mortazavian, A. M.; Komeili, R. Composition and physicochemical properties of Zedo gum exudates from *Amygdalus scoparia*. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1074-1080, 2014.

Fan, T.; Hu, J.; Fu, L.; Zhang, L. Optimization of enzymolysis-ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from *Momordica charantia* L. by response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 701-706, 2015.

Ferreira, I. C.; Heleno, S. A.; Reis, F. S.; Stojkovic, D.; Queiroz, M. J. R., Vasconcelos, M. H.; Sokovic, M. Chemical features of *Ganoderma* polysaccharides with antioxidant, antitumor and antimicrobial activities. **Phytochemistry**, v. 114, p. 38-55, 2015.

Fernandes, R. V. de B.; Botrel, D. A.; Silva, E. K.; Borges, S. V.; De Oliveira, C. R.; Yoshida, M. I.; Feitosa, J. P. de A. F.; de Paula, R. C. M. Cashew gum and inulin: New alternative for ginger essential oil microencapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 133-142, 2016.

Florêncio, A.P.S.; Melo, J.H.L.; Mota, C.R.F.C.; Melo-Júnior, M.R.; Araújo, R.V.S. Estudo da atividade anti-tumoral do polissacarídeo (PEJU) extraído de *Anacardium occidentale* frente a um modelo experimental do sarcoma 180. **Revista Eletron. Farm.** v. 4, n. 1, p. 61-65, 2007.

Food Ingredients Brasil. Dossiê gomas. Gomas: Fontes e suas aplicações. **Food Ingredients Brasil**, n. 32, p. 42-45, 2015b. Disponível em: http://revista.fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060876158001466777270. Acesso em: 04 Nov. 2018.

Furtado, R.; Ribeiro, F.; Mendes, L.; Mariano, A.; Alves, C.; Bastos, M.; Da Costa, J. M. C. Modificação química de goma de cajueiro: novas características e potencialidades de aplicações. **Embrapa Agroindústria Tropical-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n. 86, 2013.

Gangopadhyay, N.; Hossain, M. B.; Rai, D. K.; Brunton, N. P. Optimisation of yield and molecular weight of β -glucan from barley flour using response surface methodology. **Journal of Cereal Science**, v. 62, p. 38-44, 2015.

Giri, T. K. e Badwaik, H. Understanding the application of gum ghatti based biodegradable hydrogel for wastewater treatment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, p. 100668, 2022.

Gomes-Dias, J. S., Pereira, S. G., Teixeira, J. A. e Rocha, C. M. Hydrothermal treatments—A quick and efficient alternative for agar extraction from *Gelidium sesquipedale*. **Food Hydrocolloids**, v.132, p. 107898, 2022.

Gonçalves, J. L. S.; Lopes, R. C.; Oliveira, D. B.; Costa, S. S.; Miranda, M. M. F. S.; Romanos, M. T. V.; Santos, N. S. O.; Wigg, M. D. In vitro anti-rotavirus activity of some medicinal plants used in Brazil against diarrhea. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 99, n. 3, p. 403-407, 2005.

Goswami, S.; Naik, S. Natural gums and its pharmaceutical application. **Journal of Scientific and Innovative Research**, v. 3, n.1, p.112-121, 2014.

Guo, X.; Zhao, W.; Pang, X.; Liao, X.; Hu, X.; Wu, J. Emulsion stabilizing properties of pectins extracted by high hydrostatic pressure, high-speed shearing homogenization and traditional thermal methods: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 217-225, 2014.

Guo, M. Q.; Hu, X.; Wang, C.; Ai, L. Polysaccharides: Structure and Solubility. In *Solubility of Polysaccharides*. **InTech**, 2017.

Han, Y. L.; Gao, J.; Yin, Y. Y.; Jin, Z. Y.; Xu, X. M.; Chen, H. Q. Extraction optimization by response surface methodology of mucilage polysaccharide from the peel of *Opuntia dillenii* haw. fruits and their physicochemical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 151, p. 381-391, 2016.

Hakeem, R. B.; Opoku-Ameyaw, K.; Ellis, W. O.; Oldham, J. H.; Amoah, F. M.; Oduro, I.; Gyedu-Akoto, E. Physico-chemical properties of cashew tree gum. **African Journal of Food Science**, v. 2, p. 60-64, 2008.

Hasnain, M. S.; Rishishwar, P.; Rishishwar, S.; Ali, S.; Nayak, A. K. Extraction and characterization of cashew tree (*Anacardium occidentale*) gum; use in aceclofenac dental pastes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1074-1081, 2018.

Hernandez-Tenorio, F., e Giraldo-Estrada, C. Characterization and chemical modification of pullulan produced from a submerged culture of *Aureobasidium pullulans* ATCC 15233. **Polymer Testing**, v. 114, p. 107686, 2022.

Horinaka, J. I., Takagaki, H., Tanaka, T., e Takigawa, T. Effects of gelation concentration on cyclic deformation behavior of κ -carrageenan hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 218, p. 634-638, 2022.

Hu, H.; Zhao, Q.; Pang, Z.; Xie, J.; Lin, L.; Yao, Q. Optimization extraction, characterization and anticancer activities of polysaccharides from mango pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 1314-1325, 2018b.

Idris, O. H. M., Williams, P. A. e Phillips, G. O. Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. **Food hydrocolloids**, v.12, n. 4, p.379-388, 1998.

Imeson, A. P. **Thickening and gelling agents for food**. (2th ed), Springer Science & Business Media, 2012.

Izydorczyk, M. **Understanding the Chemistry of Food Carbohydrates**. Em: CUI S. W., ed., Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications. Florida: CRC Press, Cap. 1, p. 9-64, 2005a.

Izydorczyk, M.; Cui S. W.; Wang Q. **Polysaccharide Gums: Structures**, Functional Properties, and Applications. Em: CUI S. W., ed., Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications. Florida: CRC Press, Cap. 6, p. 269-313, 2005b.

Jafari, F.; Khodaiyan, F.; Kiani, H.; Hosseini, S. S. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1315-1322, 2017.

Jin, Q.; Li, X.; Cai, Z.; Zhang, F.; Yadav, M. P.; Zhang, H. A comparison of corn fiber gum, hydrophobically modified starch, gum arabic and soybean soluble polysaccharide: Interfacial dynamics, viscoelastic response at oil/water interfaces and emulsion stabilization mechanisms. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 329-344, 2017.

Jouki, M.; Mortazavi, S. A.; Yazdi, F. T.; Koocheki, A. Optimization of extraction, antioxidant activity and functional properties of quince seed mucilage by RSM. **International journal of biological macromolecules**, v. 66, p. 113-124, 2014.

Kamer, D. D. A., Gumus, T., Palabiyik, I., Demirci, A. S., e Oksuz, O. The fermentation-based production of gellan from rice bran and the evaluation of various qualitative properties of gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 207, p. 841-849, 2022.

Kang, J., Cui, S. W., Phillips, G. O., Chen, J., Guo, Q., e Wang, Q. New studies on gum ghatti (*Anogeissus latifolia*) Part III: Structure characterization of a globular polysaccharide fraction by 1D, 2D NMR spectroscopy and methylation analysis. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n.8, p.1999-2007, 2011.

Keivanfard, N., Nasirpour, A., Barekat, S., e Keramat, J. Effects of heat and high-pressure homogenization processes on rheological and functional properties of gum tragacanth. **Food Hydrocolloids**, v. 128, p. 107593, 2022.

Klein, J. M., de Lima, V. S., da Feira, J. M. C., Camassola, M., Brandalise, R. N., e de Camargo Forte, M. M. Preparation of cashew gum-based flocculants by microwave-

and ultrasound-assisted methods. **International journal of biological macromolecules**, v.107, p.1550-1558, 2018.

Kia, A. G.; Ganjloo, A., Bimakr, M. A Short Extraction Time of Polysaccharides from Fenugreek (*Trigonella foencem graecum*) Seed Using Continuous Ultrasound Acoustic Cavitation: Process Optimization, Characterization and Biological Activities. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 12, p. 2204-2216, 2018.

Kim, S.; Biswas, A.; Boddu, V.; Hwang, H. S.; Adkins, J. Solubilization of cashew gum from *Anacardium occidentale* in aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 205-209, 2018.

Koyyada, A., e Orsu, P. Natural gum polysaccharides as efficient tissue engineering and drug delivery biopolymers. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 63, p. 102431, 2021.

Kumar, A.; Moin, A.; Ahmed, A. G.; Shivakumar, H. Cashew gum a versatile hydrophylic polymer: a review. **Current Drug Therapy**, v. 7, n.1, p. 2-12, 2012.

Kumari, B., Tiwari, B. K.; Hossain, M. B.; Rai, D. K.; Brunton, N. P. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols from potato peels: profiling and kinetic modelling. **International journal of food science & technology**, v. 52, n. 6, p. 1432-1439, 2017a.

Kumari, B.; Tiwari, B. K.; Hossain, M. B.; Brunton, N. P.; Rai, D. K. Recent advances on application of ultrasound and pulsed electric field technologies in the extraction of bioactives from agro-industrial by-products. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 2, p. 223-241, 2018b.

Kumoro, A. C.; Retnowati, D. S.; Budiayati, C. S. Extraction and Modification of Gum from Cashew Tree Exudates Using Wheat Starch and Glycerine. **Jurnal Rekayasa Proses**, v. 4, n. 2, p. 40-44, 2013.

Lacina, S. P., Martin, D. K., e Soumaila, D. Application of Statistical Experiment Design for Pre-optimization of Crude Gum from Cashew Tree (*Anacardium occidentale* L.) Exudates by Aqueous Extraction. **International Journal of Agriculture Innovations and Research**, v.5, p.944-949, 2017.

Lavilla, I., e Bendicho, C. **Fundamentals of Ultrasound-Assisted Extraction. In: Water Extraction of Bioactive Compounds.** H., Domínguez, M., J., González-Muñoz (Eds.), Holland, Elsevier, Amsterdam, p. 291-316, 2018.

Lefsih, K., Giacomazza, D., Dahmoune, F., Mangione, M., R., Bulone, D., Biagio, P., L., S., Passantino, R., Costa, A., M., Guarrasi, V., e Madani, K. Pectin from *Opuntia ficus indica*: Optimization of microwave-assisted extraction and preliminary characterization. **Food chemistry**, v. 221, p. 91-99, 2017.

Leão, D., P., Botelho, B., G., Oliveira, L., S., e Franca, A., S. Potential of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peels as sources of highly esterified pectins obtained by microwave assisted extraction. **LWT-Food Science and Technology**, v. 87, p. 575-580, 2018.

Li, J., Ai, L., Hang, F., Ding, S., e Liu, Y. Composition and antioxidant activity of polysaccharides from jujuba by classical and ultrasound extraction. **International journal of biological macromolecules**, v. 63, p. 150-153, 2014.

Li, J. M., e Nie, S. P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. **Food Hydrocolloids**, v. 53, p. 46-61, 2016.

Lima, M. R., Paula, H. C., Abreu, F. O., da Silva, R. B., Sombra, F. M., e de Paula, R. C. Hydrophobization of cashew gum by acetylation mechanism and amphotericin B encapsulation. **International journal of biological macromolecules**, v. 108, p. 523-530, 2018.

Lin, L., Xie, J., Liu, S., Shen, M., Tang, W., e Xie, M. Polysaccharide from *Mesona chinensis*: Extraction optimization, physicochemical characterizations and antioxidant activities. **International journal of biological macromolecules**, v. 99, p. 665-673, 2017.

Liu, F., Hou, R., H., Liao, S., T., Zou, Y., X., e Xiao, G., S. Optimisation of ultrasonic-microwave-assisted extraction conditions for polysaccharides from mulberry (*Morus atropurpurea* Roxb) and evaluation of antioxidant activities in vitro. **Med. Chem**, v. 5, p. 090-095, 2015a.

Liu, J., L., Zheng, S., L., Fan, Q. J., Yuan, J., C., Yang, S., M., e Kong, F., L. Optimisation of high-pressure ultrasonic-assisted extraction and antioxidant capacity of polysaccharides from the rhizome of *Ligusticum chuanxiong*. **International journal of biological macromolecules**, v. 76, p. 80-85, 2015b.

Liu, C., Sun, Y., Mao, Q., Guo, X., Li, P., Liu, Y., e Xu, N. Characteristics and antitumor activity of *Morchella esculenta* polysaccharide extracted by pulsed electric field. **International journal of molecular sciences**, v. 17, n. 6, p. 986, 2016.

Lima, R. da S. N., Lima, J. R., de Salis, C. R., e Moreira, R. de A. Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool. **Biotechnology and applied biochemistry**, v. 35, n. 1, p. 45-53, 2002.

Lima, R. E. M., Maia, L. K. R., e Lima, J. S. Produção de Goma a Partir do Cajueiro. **Centro Científico Conhecer**, 2013.

Lu, X., Zheng, Z., Li, H., Cao, R., Zheng, Y., Yu, H., Xião, J., Miao, C., e Zheng, B. Optimization of ultrasonic - microwave assisted extraction of oligosaccharides from lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 546-557, 2017.

Lujan-Medina, G. A., Ventura, J., Cenicerros, A. C. L., Ascacio, J. A., Valdés, D. B. V., E Aguilar, C. N. Karaya gum: general topics and applications. **Macromolecules Indian J**, v. 9, p. 111-116, 2013.

Lustosa, A. K. M. F.; de Jesus Oliveira, A. C.; Quelemes, P. V.; Plácido, A.; da Silva, F. V.; Oliveira, I. S.; de Almeida, M. P.; Matos-Delerue, C.; de Oliveira, R. de C. M.; Amorim, A. das G. N.; da Silva, D. A.; Eaton, P.; Leite, J. R. de S. de A. In situ synthesis of silver nanoparticles in a hydrogel of carboxymethyl cellulose with phthalated-cashew

gum as a promising antibacterial and healing agent. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, p. 23-99, 2017.

Ma, T., Sun, X., Tian, C., Luo, J., Zheng, C., e Zhan, J. Polysaccharide extraction from *Sphallerocarpus gracilis* roots by response surface methodology. **International journal of biological macromolecules**, v. 88, p. 162-170, 2016.

Magalhães Jr, G. A.; Santos, C. M.; Silva, D. A.; Maciel, J. S.; Feitosa, J. P.; Paula, H. C.; de Paula, R. C. Microspheres of chitosan/carboxymethyl cashew gum (CH/CMCG): Effect of chitosan molar mass and CMCG degree of substitution on the swelling and BSA release. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 217-222, 2009.

Manchanda, R., Arora, S., e Manchanda, R. Tamarind seed polysaccharide and its modifications-versatile pharmaceutical excipients—a review. **Int. J. Pharm. Technol. Res.** v. 6, n.2, p. 412-420, 2014.

Markets and Markets. (2015). “**Relatório Global do Mercado de Hidrocolóides, 2020**”. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrocolloid-market-1231.html>. Acesso em: 15 de nov. de 2018.

Mai, D., S., Binh, T. T., Xi, T., T., U., Tram, N., T., N., e Suong, N., K. Optimizing the polysaccharide extraction from the Vietnamese Lingzhi (*Ganoderma lucidum*) via enzymatic method. **Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 3, n. 1-2, p. 111-114, 2015.

Maran, J. P., Nivetha, C. V., Priya, B., Al-Dhabi, N. A., Ponmurugan, K., e Manoj, J. J. B. Modeling of polysaccharide extraction from *Gossypium arboreum* L. seed using central composite rotatable design. **International journal of biological macromolecules**, v. 86, p. 857-864, 2016.

Marques, M. R.; Albuquerque, L. M. B.; Xavier-Filho, J. Antimicrobial and insecticidal activities of cashew tree gum exudate. **Ann. Appl. Biol.** v. 121, p. 371-377, 1992.

Martins, C. S.; Morgado, D. L.; Assis, O. B. G. Caracterização de filmes de goma de cajueiro e quitosana por diferentes técnicas. In: Embrapa Instrumentação. Artigo em anais de congresso (ALICE). In: JORNADA CIENTÍFICA-EMBRAPA SÃO CARLOS, 6., 2014, São Carlos, SP **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação: Embrapa Pecuária Sudeste, p.60, 2014.

Melo, A. M. A., Oliveira, M. R. F., Furtado, R. F., de Fatima Borges, M., Biswas, A., Cheng, H. N., e Alves, C. R. Preparation and characterization of carboxymethyl cashew gum grafted with immobilized antibody for potential biosensor application. **Carbohydrate polymers**, v. 228, p. 115408, 2020.

Menestrina, J. M.; Iacomini, M.; Jones, C.; Gorin, P. A. J. Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structures in gum exudate of *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**, Oxford. v. 47, p.715-721, 1998.

Milani, J., e Maleki, G. Hydrocolloids in food industry. In Food industrial processes-methods and equipment. **InTech**, 2012.

- Milas, M. "Polieletrólitos", ed. RAM.C. Groote eAAS. Curvelo ed, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991; bl M. Rinaudo, **Comunicação Pessoal**, 1991.
- Mothé, C. G.; e Rao, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, v. 357, p. 9-13, 2000.
- Mothé, C. G.; e Correia, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Revista Analytica**, v. 1, p. 59-64, 2002.
- Mothé, C., G.; de Souza, I., A.; Calazans, G., M., T. Antitumor activity of cashew gum from *Anacardium occidentale* L. **Agro Food Industry Hi-Tech**, v. 19, n. 6, p. 50-52, 2008.
- Mothé, C. G., e de Freitas, J. D. Extraction, purification of cashew polysaccharide and characterization by GC-MS, FTIR, NMR, TG/DTG. **IJ Res Rev Appl Sci**, v. 16, n. 3, p. 401-8, 2013.
- Mothé, C. G., e de Freitas, J. S. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FT-IR and EDXRF. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 3, p. 1509-1514, 2014.
- Mothé, C. G.; e de Freitas, J. S. Lifetime prediction and kinetic parameters of thermal decomposition of cashew gum by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 397-404, 2018.
- Moraes, R. R., de Oliveira Farias, E. A., Carvalho, C. L., Cantanhêde, W., e Eiras, C. Development of cashew gum-based bionanocomposite as a platform for electrochemical trials. **International journal of biological macromolecules**, v. 153, p. 118-127, 2020.
- Moreira, G. É. G.; de Azeredo, H. M. C.; de Medeiros, M. D. F. D.; de Brito, E. S.; de Souza, A. C. R. Ascorbic acid and anthocyanin retention during spray drying of acerola pomace extract. **Journal of food Processing and Preservation**, v. 34, n. 5, p. 915-925, 2010.
- Moreira, B. R.; Batista, K. A.; Castro, E. G.; Lima, E. M.; Fernandes, K. F. A bioactive film based on cashew gum polysaccharide for wound dressing applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 69-76, 2015.
- Moreira, B. R., Pereira-Junior, M. A., Fernandes, K. F., e Batista, K. A. An ecofriendly edible coating using cashew gum polysaccharide and polyvinyl alcohol. **Food Bioscience**, v.37, p.100722, 2020.
- Mortensen, A.; Aguilar, F.; Crebelli, R.; Di Domenico, A.; Frutos, M. J.; Galtier, P.; Moldeus, P.; Mosesso, P.; Lindtner, O. Re-evaluation of tara gum (E 417) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 15, n. 6, 2017.
- Mudgil, D.; Barak, S.; Khatkar, B. S. Guar gum: processing, properties and food applications—a review. **Journal of food science and technology**, v. 51, n. 3, p. 409-418, 2014.
- Nagpal, M., Aggarwal, G., Jindal, M., Baldi, A., Jain, U. K., Chandra, R., e Madan, J. Ultrasound, microwave and Box-Behnken Design amalgamation offered superior yield of gum from *Abelmoschus esculentus*: Electrical, chemical and functional peculiarity. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 145, p. 169-178, 2018.

Naka, T., Martin, D. K., Soumaila, D., Simplicio, G. T., E Patrice, K. L. Some physico-chemical properties of cashew gum from cashew exudates and its use as clarifying agent of juice from cashew apple. **Agriculture and Biology Journal of North America**, v.7, n.2, p.107-115, 2016.

Nazir, S., Wani, I. A., E Masoodi, F. A. Extraction optimization of mucilage from Basil (*Ocimum basilicum* L.) seeds using response surface methodology. **Journal of advanced research**, v. 8, n. 3, p. 235-244, 2017.

Naji-Tabasi, S., Razavi, S. M. A., Mohebbi, M., e Malaekheh-Nikouei, B. New studies on basil (*Ocimum bacilicum* L.) seed gum: Part I–Fractionation, physicochemical and surface activity characterization. **Food Hydrocolloids**, v.52, p. 350-358, 2016.

Naji-Tabasi, Sara; Razavi, Seyed Mohammad Ali. Functional properties and applications of basil seed gum: An overview. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 313-325, 2017b.

Neto, E. D. M., Maciel, J. D. S., Cunha, P. L., de Paula, R. C. M., e Feitosa, J. Preparation and characterization of a chemically sulfated cashew gum polysaccharide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n.10, p.1953-1960, 2011.

Nguyen, H., P., T., Morançais, M., Fleurence, J., E Dumay, J. Mastocarpus stellatus as a source of R-phycoerythrin: optimization of enzyme assisted extraction using response surface methodology. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 3, p. 1563-1570, 2017.

Nieto, M. B. Edible film and packaging using gum polysaccharides. In: **Edible food packaging**. CRC Press, p. 31-101, 2016.

Niknezhad, S. V., Asadollahi, M. A., Zamani, A., Biriá, D., e Doostmohammadi, M. Optimization of xanthan gum production using cheese whey and response surface methodology. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 2, p. 453-460, 2015.

Nipornram, S., Tochampa, W., Rattanatraiwong, P., E Singanusong, R. Optimization of low power ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. Sainampung) peel. **Food Chemistry**, v. 241, p. 338-345, 2018.

Nicolau, L. D., de Lima, F. B., Santana, A. P. M., Woodland, P. J., Lee, C., Medeiros, J. V. R., Silva, D.A., Vale, M.L., Souza, M.A.N., Santos, A.A., Sifrim, D., Souza, M. Topical Protection of Human Oesophageal Mucosal Integrity By the Cashew Gum, a Natural Polymer Obtained from a Brazilian Northeastern Tree (*Anacardium Occidentale* L.). **Anais da conferência**, v. 152, n. 5, p. S460 - S461, 2017.

Nogueira, M. T., Chica, L. R., Yamashita, C., Nunes, N. S. S., Moraes, I. C. F., Branco, C. C. Z., e Branco, I. G. Optimal Conditions for Alkaline Treatment of Alginate Extraction from the Brown Seaweed *Sargassum cymosum* C. Agardh by Response Surface Methodology. **Applied Food Research**, p. 100141, 2022.

Ofori-Kwakye, K.; Asantewaa, Y.; Kipo, S. L. Physicochemical and binding properties of cashew tree gum in metronidazole tablet formulations. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 2, n. 4, p. 105-109, 2010.

Ogaji, I. J., Nep, E. I., e Audu-Peter, J. D. Advances in natural polymers as pharmaceutical excipients. **Pharm Anal Acta**. v. 3, n. 1, p. 1-16, 2012.

Olawuyi, I. F., Park, J. J., Hahn, D., e Lee, W. Y. Physicochemical and Functional Properties of Okra Leaf Polysaccharides Extracted at Different pHs. **Chemistry**, v. 4, n.2, p.405-418, 2022.

Olorunsola, E. O., Bhatia, P. G., Tytler, B. A., e Adikwu, M. U. Thermochemical properties of hydrophilic polymers from cashew and khaya exudates and their implications on drug delivery. **Journal of drug delivery**. v. 2016, p. 1-8, 2016.

Okoye, E. I.; Onyekweli, A. O.; Ohwoavworhua, F. O.; Kunle, O. O. Comparative study of some mechanical and release properties of paracetamol tablets formulated with cashew tree gum, povidone and gelatin as binders. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 16, p. 3970-3973, 2009.

Okoye, E. I., Onyekweli, A. O., E Kunle, O. O. Solid State Characterization of "Anacardium Occidentale" Gum. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 4, n. 19, p. 3709-3716, 2012.

Oliveira, M. A., Furtado, R. F., Bastos, M. S. R., Leitão, R. C., Benevides, S. D., Muniz, C. R., Cheng, H. N e Biswas, A. Performance evaluation of cashew gum and gelatin blend for food packaging. **Food packaging and shelf life**, v.17, p.57-64, 2018.

Oliveira, M. A., Gonzaga, M. L.C., Bastos, M. S.R., Magalhães, H. C.R., Benevides, S. D., Furtado, R. F., Zambelli, R.A. e Garruti, D. S. Packaging with cashew gum/gelatin/essential oil for bread: Release potential of the citral. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100431, 2020.

Ologunagba, M. O., Azubuiké, C. P., Silva, B. O., E Sadiku, O. R. Characterization of *Chrysophyllum albidum* Linn (family: Sapotaceae) endosperm seed gum for potential application as pharmaceutical excipient. **Trop J Nat Prod Res**, v.1, n.5, p.217-222, 2017.

Paula, H. C., Sombra, F. M., Cavalcante, R. de F., Abreu, F. O., e de Paula, R. C. Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with *Lippia sidoides* essential oil. **Materials Science and Engineering: C**, v.31, n. 2, p. 173-178, 2011.

Paula, H. C.; Rodrigues, M. L.; Ribeiro, W. L.; Stadler, A. S.; Paula, R. C.; Abreu, F. O. Protective effect of cashew gum nanoparticles on natural larvicide from *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 3, p. 1778-1784, 2012.

Paula, H. C., Oliveira, E. F., Carneiro, M. J.; de Paula, R. Matrix effect on the spray drying nanoencapsulation of lippia sidoides essential oil in chitosan-native gum blends. **Planta Medica**, v. 83, n. 5, p. 392-397, 2017.

- Parniakov, O., Roselló-Soto, E., Barba, F. J., Grimi, N., Lebovka, N., e Vorobiev, E. New approaches for the effective valorization of papaya seeds: extraction of proteins, phenolic compounds, carbohydrates, and isothiocyanates assisted by pulsed electric energy. **Food Research International**, v. 77, p. 711-717, 2015.
- Pinto, A. M., Santos, T. M., Caceres, C. A., Lima, J. R., Ito, E. N., e Azeredo, H. M. Starch-cashew tree gum nanocomposite films and their application for coating cashew nuts. **LWT-Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 549-554, 2015.
- Pinto, A. P. D. S., Silva, K. G. de H., e Mansur, C. R. E. Evaluation of the application of cashew gum as an excipient to produce tablets. **Polímeros**, v. 28, n. 4, p. 302-308, 2018.
- Pitombeira, N. A., Neto, J. G. V., Silva, D. A., Feitosa, J. P., Paula, H. C., e de Paula, R. C. Self-assembled nanoparticles of acetylated cashew gum: Characterization and evaluation as potential drug carrier. **Carbohydrate polymers**, v. 117, p. 610-615, 2015.
- Porto, B. C., e Cristianini, M. Evaluation of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.) emulsifying properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, n.2, p. 1325-1331, 2014.
- Porto, B. C., Augusto, P. E., Terekhov, A., Hamaker, B. R., e Cristianini, M. Effect of dynamic high pressure on technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.). **Carbohydrate Polymers**, v.129, p.187-193, 2015a.
- Porto, B. C., Augusto, P. E. D., e Cristianini, M. A comparative study between technological properties of cashew tree gum and arabic gum. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n.3, p. 392-399, 2015b.
- Porto, B. C.; Cristianini, M. Effect of dynamic high pressure on emulsifying and encapsulant properties of cashew tree gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 186, p. 350-357, 2018.
- Postulkova, H., Chamradova, I., Pavlinak, D., Humpa, O., Jancar, J., e Vojtova, L. Study of effects and conditions on the solubility of natural polysaccharide gum karaya. **Food Hydrocolloids**, v.67, p.148-156, 2017.
- Prasad, N., Thombare, N., Sharma, S. C., e Kumar, S. Gum arabic—A versatile natural gum: A review on production, processing, properties and applications. **Industrial Crops and Products**, v.187, p.115304, 2022a.
- Prasad, N., Thombare, N., Sharma, S. C., e Kumar, S. Production, processing, properties and applications of karaya (*Sterculia species*) gum. **Industrial Crops and Products**, v.177, p.114467, 2022b.
- Prajapati, V. D., Jani, G. K., Moradiya, N. G., e Randeria, N. P. Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms. **Carbohydrate polymers**, v.92, n.2, p.1685-1699, 2013.
- Quelemes, P. V.; Araruna, F. B.; De Faria, B. E. F.; Kuckelhaus, S. A. S.; da Silva, D. A.; Mendonça, R. Z.; Eiras, C.; Soares, M. J. dos S.; Leite, J. R. S. A. Development and antibacterial activity of cashew gum-based silver nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 3, p. 4969–4981, 2013.

Ramesan, M. T.; Surya, K. Fabrication and characterization of biopolymer nanocomposites from natural resource materials. **Polymer Composites**, v. 38, p. E66-E73, 2017.

Ramesan, M. T.; Jose, C.; Jayakrishnan, P.; Anilkumar, T. Multifunctional ternary composites of poly (vinyl alcohol) /cashew tree gum/pumice particles. **Polymer Composites**, v. 39, n. 1, p. 38-45, 2018a

Ramesan, M. T.; Jayakrishnan, P.; Manojkumar, T. K.; Mathew, G. Structural, mechanical and electrical properties biopolymer blend nanocomposites derived from poly (vinyl alcohol) / cashew gum/magnetite. **Materials Research Express**, v. 5, n. 1, p. 015308, 2018b.

Razmkhah, S., Mohammadifar, M. A., Razavi, S. M. A., e Ale, M. T. Purification of cress seed (*Lepidium sativum*) gum: Physicochemical characterization and functional properties. **Carbohydrate polymers**, v.141, p.166-174, 2016.

Raji, Z., Khodaiyan, F., Rezaei, K., Kiani, H., e Hosseini, S. S. Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. **International journal of biological macromolecules**, v. 98, p. 709-716, 2017.

Reddy, K., Krishna Mohan, G., Satla, S., e Gaikwad, S. Natural Polysaccharides: Versatile Excipients for controlled drug delivery systems. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n.6, 2011.

Renard, D., Davantès, A., D'orlando, A., Cahier, K., Molinari, M., Nigen, M., Chalier, P. e Sanchez, C. Adsorption of arabinogalactan-proteins from Acacia gums (senegal and seyal) and its molecular fractions onto latex particles. **Food Hydrocolloids**, v.125, p.107360, 2022.

Rezaei, A., Nasirpour, A., e Tavanai, H. Fractionation and some physicochemical properties of almond gum (*Amygdalus communis* L.) exudates. **Food Hydrocolloids**, v.60, p.461-469, 2016.

Rinaudo, M.; e Milas, M.; **Polieletrólitos**. (1991). In: Groote, R. A. M. C.; Curvelo, A. A. S. (ed.). São Carlos: Editora da USP, p. 84.

Ribeiro, A. J., De Souza, F. R. L., Bezerra, J. M., Oliveira, C., Nadvorny, D., Monica, F.; Sobrinho, J. L. S. Gums' based delivery systems: Review on cashew gum and its derivatives. **Carbohydrate polymers**, v. 147, p. 188-200, 2016.

Ribeiro, I. S., Pontes, F. J., Carneiro, M. J., Sousa, N. A., Pinto, V. P., Ribeiro, F. O. S., Silva, D.A., Araújo, G.S., Marinho Filho, J.D.B., Araújo, A.J., Paula, H. C. B., Feitosa, J.P.A. e de Paula, R. C. Poly (ϵ -caprolactone) grafted cashew gum nanoparticles as an epirubicin delivery system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.179, p.314-323, 2021.

Rostami, H., e Gharibzahedi, S. M. T. Microwave-assisted extraction of jujube polysaccharide: optimization, purification and functional characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 143, p. 100-107, 2016.

Rodrigues, J. F.; Paula, R. C. M.; e Costa, S. M. O. Métodos de isolamento de gomas naturais: comparação através da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.1, p. 31-36, 1993.

Rodrigues, R. A. F.; e Grosso, C. R. F. Cashew gum microencapsulation protects the aroma of coffee extracts. **Journal of microencapsulation**, v. 25, n. 1, p. 13-20, 2008.

Saberian, H., Hamidi-Esfahani, Z., Gavlighi, H., A., Banakar, A., E Barzegar, M. The potential of ohmic heating for pectin extraction from orange waste. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, p. e13458, 2018.

Sadeghi Mahoonak, A., Dehghan Ghorbani, M., Kashaninejad, M., E Maghsoudlou, Y. Optimization of Ultrasound-assisted Extraction of Quince Seed Gum through Response Surface Methodology. **Journal of Agricultural Science & Technology**, v. 19, n. 2, 2017.

Saravana, P., S., Cho, Y., N., Woo, H., C., E Chun, B., S. Green and efficient extraction of polysaccharides from brown seaweed by adding deep eutectic solvent in subcritical water hydrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1474-1484, 2018.

Sarubbo, L. A.; de Campos-Takaki, G. M.; Porto, A. L. F., Tambourgi, E. B.; de Oliveira, L. A. A goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) como sistema inovador de extração líquido-líquido. **Exacta**, v. 5, n. 1, p. 145-154, 2007.

Sanchez, C., Nigen, M., Tamayo, V. M., Doco, T., Williams, P., Amine, C., E Renard, D. Acacia gum: History of the future. **Food Hydrocolloids**, v.78, p.140-160, 2018.

Sagou, J. P. S., Kouassi, S. S., e Andji, J. Y. Influence of polyelectrolyte concentration and metallic ions on viscosity of soft colloidal polysaccharides. **Int. J. Aca. Sci. Res**, v.4, p.75-82, 2016.

Sanchez, C., Nigen, M., Tamayo, V. M., Doco, T., Williams, P., Amine, C., e Renard, D. Acacia gum: History of the future. **Food Hydrocolloids**, v.78, p.140-160, 2018.

Santos, P., Aguiar, A. C., Barbero, G. F., Rezende, C. A., E Martínez, J. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 78-88, 2015.

Sakai E, Katayama T, Ogasawara T, Mizuno M. Identification of *Anogeissus latifolia* Wallich and analysis of refined gum ghatti. **Journal of natural medicines**, v. 67, n. 2, p. 276-280, 2013.

Sarkar, P. C., Sahu, U., Binsi, P. K., Nayak, N., Ninan, G., & Ravishanker, C. N. Studies on physico-chemical and functional properties of some natural Indian gums. **Asian Journal of Dairy & Food Research**, v.37, n.2, 2018.

Schirato, G. V.; Monteiro, F. M. F.; Silva, F. de O.; Filho, J. L. De L.; Leão, A. M.; dos A. A.; Porto, A. L. F. O polissacarídeo do *Anacardium occidentale* L. na fase inflamatória do processo cicatricial de lesões cutâneas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 149-154, 2006.

Sekachaei, A., D., Mahoonak, A., S., Ghorbani, M., Kashaninejad, M., E Maghsoudlou, Y. Optimization of Ultrasound-assisted Extraction of Quince Seed Gum through Response Surface Methodology. **Journal of Agricultural Science e Technology**, v. 19, n. 2, 2017.

Sharma, G., Sharma, S., Kumar, A., Ala'a, H., Naushad, M., Ghfar, A. A., Molaf, G. T., e Stadler, F. J. Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 199, p. 534-545, 2018.

Shene, C., Monsalve, M., T., Vergara, D., Lienqueo, M., E., e Rubilar, M. High pressure homogenization of *Nannochloropsis oculata* for the extraction of intracellular components: Effect of process conditions and culture age. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 4, p. 631-639, 2016.

Silva, D. A., Brito, A. C. F., De Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A., e Paula, H. C. B. Effect of mono and divalent salts on gelation of native, Na and deacetylated *Sterculia striata* and *Sterculia urens* polysaccharide gels. **Carbohydrate Polymers**, v.54, n.2, p.229-236, 2003.

Silva, D. A.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; de Brito, A. C. F.; Maciel, J. S.; Paula, H. C. B. Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 163–171, 2004.

Silva, D., A., Feitosa, J., P., Maciel, J., S., Paula, H., C., e de Paula, R., C. Characterization of crosslinked cashew gum derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 16-26, 2006.

Silva, Í. G., e Lucas, E. F. Rheological Properties of Xanthan Gum, Hydroxypropyl Starch, Cashew Gum and Their Binary Mixtures in Aqueous Solutions. **Macromolecular Symposia**, vol. 380, nº. 1, p. 1800070, 2018a.

Silva, T. M.; Santiago, P. O.; Purcena, L. L.; Fernandes, K. F. 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, 2010.

Silva, R. A. O., Marques, L. G. A., De Freitas, R. M., Dos Santos, M. D. S. F., Avalcanti da Silva Filho, E., do Ó Pessoa, C., e Santos, M. R. D. M. C. Prospecção tecnológica: aplicação da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*) em nanotecnologia. **Revista GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v.3, n.4, p.055-069, 2013.

Silva, F. E.; Batista, K. A.; Di-Medeiros, M. C.; Silva, C. N.; Moreira, B. R.; Fernandes, K. F. A stimuli-responsive and bioactive film based on blended polyvinyl alcohol and cashew gum polysaccharide. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 927-934, 2016.

Silva, F., Torres, L., Silva, L., Figueiredo, R., Garruti, D., Araújo, T., Duarte, A., Brito, D., e Ricardo, N. Cashew gum and maltodextrin particles for green tea (*Camellia sinensis* var *Assamica*) extract encapsulation. **Food Chemistry**, v.261, p.169-175, 2018.

Silva, F.; Torres, L.; Silva, L.; Figueiredo, R.; Garruti, D.; Araújo, T.; Duarte, A.; Brito, D.; Ricardo, N. Cashew gum and maltodextrin particles for green tea (*Camellia sinensis* var *Assamica*) extract encapsulation. **Food Chemistry**, v. 261, p. 169-175, 2018b.

Silva, E. D. L. V., de Jesus Oliveira, A. C., Patriota, Y. B. G., Ribeiro, A. J., Veiga, F., Hallwass, F., Silva-Filho, E. C., da Silva, D. A., Soares, M. F. de L. R., Wanderley, A. G., e Soares-Sobrinho, J. L. Solvent-free synthesis of acetylated cashew gum for oral delivery system of insulin. **Carbohydrate polymers**, v.207, p.601-608, 2019.

Silva, M. C. C., Santos, M. S.F., Bezerra, R. D.S., Araújo-Júnior, E. A., Osajima, J. A., Santos, M. R.M.C., Fonseca, M. C., e Silva-Filho, E. C. Kaolinite/cashew gum bionanocomposite for doxazosin incorporation and its release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.161, p.927-935, 2020.

Soro, L. P., Djè, M. K., e Dabonné, S. Optimization of Crude Gum Extraction from Cashew Tree (*Anacardium occidentale* L.) Exudates by Response Surface Methodology Using Box-Behnken Design. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 5, p. 813-822, 2018.

Tan, H., e Nie, S. From universal recipes to customerised choices: Innovations, challenges and prospects of the polysaccharides-based food. **Food Bioscience**, v.46, p.101613, 2022.

Tian, S., Hao, C., Xu, G., Yang, J., e Sun, R. Optimization conditions for extracting polysaccharide from *Angelica sinensis* and its antioxidant activities. **Journal of food and drug analysis**, v. 25, n. 4, p. 766-775, 2017.

Tiwari, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 100-109, 2015.

Thakur, V. K., e Thakur, M. K. (Eds.). Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies, **Biodegradable Polymers** (Vol. 3). John Wiley e Sons, 2015.

Thakur, V. K., e Thakur, M. K. (Eds.). **Handbook of sustainable polymers: Processing and applications**. CRC Press, 2016.

Theocharidou, A., Lousinian, S., Tsagaris, A., e Ritzoulis, C. Interactions and rheology of guar gum–mucin mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.133, p.107903, 2022.

Thombare, N., Jha, U., Mishra, S., e Siddiqui, M. Z. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. **International journal of biological macromolecules**, v.88, p.361-372, 2016a.

Thombare, N., Jha, U., Mishra, S., e Siddiqui, M. Z. Borax cross-linked guar gum hydrogels as potential adsorbents for water purification. **Carbohydrate polymers**, v.168, p.274-281, 2017b.

Torquato, D.S.; Ferreira, M.L.; Sa, G.C.; Brito, E.S.; Pinto, G.A.S.; Azevedo, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology & Biotecnology**, v.20, p. 505-507, 2004.

Tripathy, S., e Das, M. K. Guar Gum: Present Status and Applications. **Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation**, v. 4, p.24-28, 2013.

Upadhyay, R. K. Nutritional, therapeutic, and pharmaceutical potential of plant gums: A review. **International Journal of Green Pharmacy (IJGP)**, v.11, n.01, 2017.

Valdez, B. Food industrial processes-methods and equipment. In: Milani, J., e Maleki, G. **Hydrocolloids in Food Industry**. InTech, Croácia. Cap. 2, p.17-38, 2012.

Venugopal, V. **Polysaccharides: their characteristics and marine sources. Marine Polysaccharides: Food Applications**. (1th ed), CRC Press: Boca Raton, Florida, v.396, pp 3-27, 2011.

Venugopal, V. **Marine Polysaccharides: Food Applications**. (1th ed.) CRC Press, Boca Raton, Florida: CRC Press, Cap. 1, p. 22-45, 2016.

Wang, Q. e Cui, S. W. Understanding The Physical Properties of Food Polysaccharides. Em: Cui S. W., ed., **Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties, and Applications**. Florida: CRC Press, Cap. 4, p. 168-224, 2005.

Wang, J., Lu, H., D., Muhammad, U., Han, J., Z., Wei, Z., H., Lu, Z., X., Bie, X., M., e Lu, F., X. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Artemisia selengensis* Turcz and its antioxidant and anticancer activities. **Journal of food science and technology**, v. 53, n. 2, p. 1025-1034, 2016c.

Wang, L., Liu, H. M., Xie, A. J., Wang, X. D., Zhu, C. Y., e Qin, G. Y. Chinese quince (*Chaenomeles sinensis*) seed gum: Structural characterization. **Food Hydrocolloids**, v.75, p.237-245, 2018a.

Wang, A. e Wang, W. Gum-g-copolymers: synthesis, properties, and applications. **Polysaccharide based graft copolymers**. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 149–203, 2013.

Wang, X., Xin, H., Zhu, Y., Chen, W., Tang, E., Zhang, J., e Tan, Y. Synthesis and characterization of modified xanthan gum using poly (maleic anhydride/1-octadecene). **Colloid and Polymer Science**, v.294, n.8, p.1333-1341, 2016d

Wang, Z., Wu, J., Zhu, L., e Zhan, X. Characterization of xanthan gum produced from glycerol by a mutant strain *Xanthomonas campestris* CCTCC M2015714. **Carbohydrate polymers**, v.157, p.521-526, 2017b.

Wen, C., Zhang, J., Zhang, H., Dzah, C. S., Zandile, M., Duan, Y., Haile, M., e Luo, X. Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops- A review. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 48, p. 538-549, 2018.

Wu, H., Zhu, J., Diao, W., e Wang, C. Ultrasound-assisted enzymatic extraction and antioxidant activity of polysaccharides from pumpkin (*Cucurbita moschata*). **Carbohydrate polymers**, v. 113, p. 314-324, 2014.

Xu, Y., Cai, F., Yu, Z., Zhang, L., Li, X., Yang, Y., e Liu, G. Optimisation of pressurised water extraction of polysaccharides from blackcurrant and its antioxidant activity. **Food chemistry**, v. 194, p. 650-658, 2016.

Xu, K., Guo, M., e Du, J. Molecular characteristics and rheological properties of water-extractable polysaccharides derived from okra (*Abelmoschus esculentus* L.). **International Journal of Food Properties**, v.20(sup1), p.S899-S909, 2017.

Xu, N., Sun, Y. H., Guo, X. L., Liu, C., Mao, Q., e Hou, J. M. Optimization of ultrasonic-microwave synergistic extraction of polysaccharides from *Morchella conica*. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, p. e13423, 2018.

Yang, R., F., Zhao, C., Chen, X., Chan, S., W., e Wu, J., Y. Chemical properties and bioactivities of Goji (*Lycium barbarum*) polysaccharides extracted by different methods. **Journal of Functional Foods**, v. 17, p. 903-909, 2015b.

Yang, N., Zhang, N., Jin, Y., Jin, Z., e Xu, X. Development of a fluidic system for efficient extraction of mulberry leaves polysaccharide using induced electric fields. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 318-325, 2017.

Zakaria, M. B.; e Rahman, Z. Ab. Rheological properties of cashew gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 25-27, 1996.

Zepon, K. M., Martins, M. M., Marques, M. S., Heckler, J. M., Morisso, F. D. P., Moreira, M. G., Ziulkoski, A. L., e Kanis, L. A. Smart wound dressing based on κ-carrageenan/locust bean gum/cranberry extract for monitoring bacterial infections. **Carbohydrate polymers**, v.206, p.362-370, 2019.

Zhao, Z., Y., Zhang, Q., Li, Y., F., Dong, L., L., e Liu, S., L. Optimization of ultrasound extraction of *Alisma orientalis* polysaccharides by response surface methodology and their antioxidant activities. **Carbohydrate polymers**, v. 119, p. 101- 109, 2015.

Zhao, Z., Wang, L., Ruan, Y., Wen, C., Ge, M., Qian, Y., e Ma, B. Physicochemical properties and biological activities of polysaccharides from the peel of *Dioscorea opposita* Thunb. extracted by four different methods. **Food Science and Human Wellness**, v.12, n.1, p.130-139, 2023.

Zhang, D., Liu, J., Cheng, H., Wang, H., Tan, Y., Feng, W., e Peng, C. Interactions between polysaccharides and gut microbiota: A metabolomic and microbial review. **Food Research International**, v. 160, p.111653, 2022.

Zhang, X., Teng, G., e Zhang, J. Ethanol/salt aqueous two-phase system based ultrasonically assisted extraction of polysaccharides from *Lilium davidiivar. unicolor* Salisb: Physicochemical characterization and antiglycation properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 497-506, 2018.

Zhang, J., Dong, Y. C., Fan, L. L., Jiao, Z. H., E Chen, Q. H. Optimization of culture medium compositions for gellan gum production by a halobacterium *Shingomonas paucimobilis*. **Carbohydrate polymers**, v. 115, p. 694-700, 2015.

Zhang, Q., W., Lin, L., G., e Ye, W., C. Techniques for extraction and isolation of natural products: A comprehensive review. **Chinese medicine**, v. 13, n. 1, p. 20, 2018.

Zhu, W., e Obara, H. The pre-shearing effect on the rheological properties of okra mucilage. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, p.129257, 2022.

Zou, X., Liu, Y., Tao, C., Liu, Y., Liu, M., Wu, J., e Lv, Z. CO₂ supercritical fluid extraction and characterization of polysaccharide from bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) leaves. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 1, p. 35-44, 2018.

CAPÍTULO II

Extração de carboidratos totais e extrato seco total assistida por ultrassom do exsudato de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.): PARTE 1: Modelagem matemática, otimização e validação empírica para um novo método de extração

Resumo

Foi realizado um estudo sistemático da extração assistida por ultrassom (EAU), como uma nova proposta para a obtenção de carboidratos totais (CT) e extrato seco total (EST) no exsudado do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). O impacto simultâneo das variáveis operacionais, potência nominal, tempo ultrassônico, temperatura de extração e razão líquido: sólido na obtenção dos CT e EST foi avaliado. A função de desejabilidade propôs como condições ideais, 720 W, 45 min, 30°C e 25 mL.g⁻¹. O teste T detectou diferença significativa ($p < 0,05$) ao comparar os dois métodos de extração e incrementos de 7,0% e 3,31% para TC e TDE, respectivamente obtidos pela EAU, além de uma redução significativa do tempo de processamento. Os resultados forneceram as bases teórico-práticas para a utilização da EAU, como um protocolo rápido e eficiente na obtenção do CT e EST e reforçaram a importância da MSR na otimização do processo, oportunizando dessa forma um maior aproveitamento dessa matéria-prima com alto potencial tecnológico.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale* L. Carboidratos totais. Extração. Ultrassom. Otimização.

1. Introdução

O gênero *Anacardium* (família *Anacardiaceae*), popularmente conhecido como “cajueiro”, é uma espécie arbórea nativa do Brasil, também cultivada na África e na Ásia, com considerável capacidade adaptativa as condições edafoclimáticas tropicais (de Brito, Silva e Rodrigues, 2018; Rajini, 2011; Serrano, Pessoa e de Paula, 2016) e desempenha relevante papel socioeconômico no nordeste brasileiro, com uma cadeia

produtiva que proporciona aproximadamente 250 mil empregos diretos e indiretos (Arruda, Botelho e Carvalho, 2011).

As células epiteliais da casca do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) produzem um exsudato rico em carboidratos, especialmente polissacarídeos de alto valor biológico, como mecanismo de defesa bioquímica a lesões mecânicas ou contra o ataque de patógenos. Quando submetido ao processo extrativo seguido por purificação, esse exsudato dá origem a um hidrocolóide denominado “Goma do cajueiro” (Azeez, 2005; de Britto, de Rizzo e Assis, 2012; Lima, Lima, de Salis e Moreira, 2002; Naka, Martin, Soumaila, Simplicio e Patrice, 2016; Torquato *et al.*, 2004).

Essa goma tem atraído o interesse crescente de pesquisadores, visto que apresenta propriedades físico-químicas potencialmente promissoras para o setor alimentício e farmacêutico, além de ser versátil e natural, é ainda atóxica, biodegradável, biocompatível (de Paula, Heatley e Budd, 1998; Melo *et al.*, 2020; Moraes, Farias, Carvalho, Cantanhêde e Eiras, 2020), quimicamente modificável e biodisponível (Brandão *et al.*, 2020).

Entretanto, apesar do elevado potencial técnico-funcional dos carboidratos, polissacarídeos e demais constituintes químicos do exsudato do cajueiro, lacunas ainda são identificadas no processo de obtenção dessas macromoléculas, até então restritas aos métodos clássicos de Rinaudo e Milas (1991) e de Anderson, Bell e Millar (1974). Ambos os protocolos experimentais foram descritos e comparados por Rodrigues, Paula e Costa (1993). Existem métodos de obtenção decorrentes destes, porém com algumas modificações (Lima *et al.*, 2002; Mothé, de Souza e Calazans, 2008f; Silva *et al.*, 2010; Porto e Cristianini, 2014; Dias *et al.*, 2016; Lustosa *et al.*, 2017). Apesar de serem facilmente executáveis, esses métodos convencionais apresentam algumas desvantagens e limitações, tais como um longo tempo de extração, o que eleva o consumo energético do processo e inviabiliza o aproveitamento integral desse recurso natural, além de rendimentos insatisfatórios, que podem decorrer de uma bioacessibilidade reduzida do solvente extrator nas estruturas internas da matriz vegetal, as quais são constituídas por estruturas supramoleculares dinâmicas e complexas que atuam como barreiras físicas naturais e ao mesmo tempo são constituídas por macromoléculas de interesse tecnológico.

Assim, torna-se imprescindível desenvolver e investigar métodos alternativos que maximizem a bioacessibilidade do solvente extrator nessas estruturas, ampliando desse modo os fenômenos difusivos na extração dos carboidratos totais e demais compostos hidrofílicos da matriz vegetal para o meio reacional e que ao mesmo tempo, preservem integralmente, nos extrativos de interesse, as características estruturais, as propriedades físico-químicas, biológicas e tecnológicas.

Nesse contexto, a extração assistida por ultrassom (EAU) vem se destacando amplamente como uma tecnologia de extração emergente, promissora e eficiente na obtenção de macromoléculas biológicas.

A eficiência da extração assistida por ultrassom (EAU) é atribuída sobretudo, ao seu mecanismo de ação, composto pela propagação de ondas sonoras de alta frequência (Tiwari *et al.*, 2015) que, ao serem propagadas em meio físico, promovem um gradiente de pressão que induz a uma sequência de compressões e rarefações nas moléculas do meio, gerando um fenômeno denominado “cavitação”, principal força motriz da EAU (Lavilla e Bendicho, 2018; Tiwari *et al.*, 2015). As implosões assimétricas das bolhas geradas pela cavitação promovem uma força de cisalhamento que produz micro-jatos direcionados à interface dos materiais biológicos, os quais são capazes de gerar diversos fenômenos físicos, dentre os quais, a erosão, a fragmentação, sonoporação, efeito sonocapilar, estresse local e descamação superficial da matriz processada. Todos esses efeitos podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente (Chemat *et al.*, 2017; Wen *et al.*, 2018), intensificando os fenômenos de transporte mássico (Dhanani, Shah, Gajbhiye e Kumar, 2017; Fan, Hu, Fu e Zhang, 2015; Kumari, Tiwari, Hossain, Brunton e Rai, 2018; Nipornram, Tochampa, Rattanatraiwong e Singanusong, 2018; Santos, Aguiar, Barbero, Rezende e Martínez 2015; Tiwari *et al.*, 2015).

A EAU possui ainda a vantagem de acelerar o processo de extração a baixas temperaturas, causando menos danos às propriedades estruturais, biológicas e moleculares da matriz vegetal (Tian *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016).

No entanto, diante da evidente escassez de estudos na literatura, que proponham a utilização da UEA na obtenção dos CT e EST no exsudato da *Anacardium occidentale* L., surge a necessidade de pesquisas que enfatizem essa abordagem tecnológica, para um maior aproveitamento tecno-funcional e comercial desse recurso natural.

Desse modo, objetivou-se otimizar a extração dos CT e EST no exsudato do cajueiro, assistida por ultrassom, utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) via delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliar o impacto simultâneo da potência nominal, do tempo de extração, da temperatura e da razão entre o solvente extrator e matriz vegetal, comparativamente ao método convencional de obtenção dessas biomacromoléculas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Matéria-prima

O exsudato bruto do *Anacardium occidentale* L. foi coletado no período de julho/2018 a janeiro/2019, no município de Itapicuru (coordenadas: Latitude. 11°15'26,29" sul; Longitude. 38°11'10,27" oeste), Bahia, Brasil, acondicionado em embalagens de polietileno-nylon e levado em transporte aéreo até o Laboratório de Embalagem da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, onde foi mantido a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ até o momento do uso.

2.2. Reagentes químicos

Ácido sulfúrico PA (pureza 95-98%) foi adquirido da Fmaia Ind. Com. Ltda (Belo Horizonte-MG, Brasil). O padrão de monossacarídeo, D-glucose (pureza $\geq 98.0\%$) foram adquiridos da Sigma–Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Fenol PA-ACS (Hexis Científica, Jundiaí-SP, Brasil). Todos os demais reagentes químicos utilizados neste estudo eram de grau analítico. As dispersões e soluções foram preparadas com água desionizada (resistividade de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a $25 \pm 2^\circ\text{C}$) em sistema Milli-Q Plus da Millipore (Bedford, MA, EUA).

2.3. Preparo da amostra

Fragmentos do caule e materiais biológicos de origem animal foram removidos manualmente do exsudato do cajueiro (EXC), que em seguida foi fragmentado com o auxílio de um martelo e posteriormente foi triturado em um moinho de facas rotativo (Brabender, modelo W1, Alemanha). Após essa etapa, foi realizada a classificação granulométrica do material obtido em agitador de peneiras eletromagnético (Bertel, Brasil). A fração granulométrica retida na peneira de 48 mesh foi acondicionada em

potes de vidro, os quais foram mantidos em dessecadores contendo sílica gel até o momento da realização dos ensaios de extração.

2.4. Extração assistida por ultrassom

A obtenção dos extratos aquosos do EXC foi realizada em banho ultrassônico (Transsonic TI-H10, Elma, Alemanha) com frequência fixa de 25 KHz e os ensaios em duplicata foram conduzidos de acordo com os níveis dos fatores expressos na matriz do delineamento experimental proposto na Tabela 1. Amostras do EXC em pó, foram dispersadas no solvente extrator (água desionizada) sob diferentes proporções líquido: sólido de 5:1 a 25:1 mL.g⁻¹. A suspensão foi encaminhada para extração dos CT e EST sob potência ultrassônica nominal de 80 a 720 W, temperatura de 30 a 70 °C e tempo de extração de 30 a 90 min. Após o tempo de extração referente a cada ensaio, as suspensões foram centrifugadas (10.000 rpm a 10 ± 2°C por 10 min), o sobrenadante foi recolhido e o precipitado submetido a uma lavagem adicional com água desionizada, seguida pela centrifugação nas mesmas condições utilizadas anteriormente. Ao final, os sobrenadantes foram combinados e liofilizados (FreeZone 2.5 benchtop, Labconco, Canadá) a -51 ± 2°C com pressão de vácuo de 0.18 mBar durante 3 dias.

2.5. Extração convencional

Para fins comparativos, também foi realizada a obtenção dos extratos aquosos do EXC, de acordo com a metodologia usualmente reportada na literatura científica por Rodrigues, Paula e Costa (1993) com pequenas modificações. 4,0 g do EXC moído (granulometria ≤ 48 mesh) foi dispersado em 100 mL de água desionizada e mantido a 25 ± 2°C durante 24 horas sob agitação magnética a 1.440 rpm. Após o tempo de extração, as suspensões foram centrifugadas e liofilizadas em condições idênticas ao processo descrito no item 2.4.

Os ensaios foram conduzidos em duplicata com 5 repetições.

2.6. Delineamento experimental e modelagem de superfície de resposta

A MSR foi utilizada via DCCR na EAU dos extratos do exsudato da *Anacardium occidentale* L. como ferramenta estatística para estudar o efeito combinado das variáveis independentes potência nominal (X_1), temperatura de extração (X_2), tempo

de extração (X_3) e razão solvente: exsudato (X_4) (Tabela 1) nas variáveis respostas, rendimento dos carboidratos totais (CT, %) e extrato seco total (EST, %). O domínio experimental investigado para cada fator foi proposto com base em testes preliminares e nos limites instrumentais e operacionais. As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a seguinte equação:

$$X = \frac{X_i - X_0}{\Delta X}, i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

Em que: X é o valor codificado da variável independente; X_i é o valor da variável independente na escala real correspondente; X_0 é o valor na escala real de X_i no ponto central e ΔX é o incremento de X_i correspondente a variação de 1 unidade na escala codificada.

Tabela 1. Variáveis independentes nas escalas codificadas e reais e seus respectivos níveis no DCCR para a otimização da extração de carboidratos e extrato seco total do exsudato da *Anacardium occidentale* L.).

Variáveis Independentes	Unidade	Variáveis Codificadas	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
			-2	-1	0	+1	+2
Potência nominal (PN)	W	X_1	80	240	400	560	720
Temperatura de extração (TE)	°C	X_2	30	40	50	60	70
Tempo ultrassônico (TU)	min	X_3	30	45	60	75	90
Razão Líquido: sólido (L:S)	mL.g ⁻¹	X_4	5	10	15	20	25

A matriz do DCCR (Tabela 2) com 4 fatores em 5 níveis, consistiu em uma parcela fatorial composta por 16 tratamentos, axial composta por 8 tratamentos e sete repetições no ponto central (para estimativa do erro experimental), totalizando 31 ensaios, os quais foram conduzidos em duplicata e em ordem completamente aleatória. O modelo polinomial de segunda ordem descrito abaixo Eq. (2), foi utilizado a priori para o ajuste das equações de regressão:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_i \quad (2)$$

Substituindo os parâmetros da função resposta verdadeira pelas suas estimativas, obteve-se o modelo estimado pela Eq. (3):

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

Em que: \hat{y} é a variável resposta; b_0 , b_i , b_{ii} e b_{ij} são os parâmetros do modelo e representam respectivamente o termo constante e os coeficientes dos termos

lineares, quadráticos e de interação do modelo; X_i , X_i^2 e X_iX_j são respectivamente os níveis lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes; K corresponde ao número de fatores estudados no experimento e ϵ_i representa o erro aleatório (Myers, Montgomery & Anderson-Cook, 2016).

2.6.1. Otimização com a função de desejabilidade

Aos modelos ajustados foi aplicada a função de desejabilidade (Derringer e Suich, 1980). Esse algoritmo matemático propõe a otimização simultânea das variáveis respostas, as quais serão transformadas em desejabilidades individuais por meio da Eq. (4). com o objetivo de maximizar simultaneamente os percentuais mássicos de CT e EST.

$$d_i = \begin{cases} 0 & \hat{y} \leq, y_i \min \\ \frac{\hat{y} - y_i \min}{y_i \max - y_i \min} & y_i \min < \hat{y} < y_i \max \\ 1 & \hat{y} \geq y_i \max \end{cases} \quad (4)$$

Em que: $y_i \min$, corresponde ao valor mínimo aceitável para a resposta; $y_i \max$, corresponde ao valor máximo aceitável para a resposta; \hat{y}_i , corresponde ao valor aceitável. Os valores de d_i variam no intervalo de $0 \leq d_i \leq 1$, sendo que o valor de desejabilidade tende a aumentar quando todas as respostas se aproximam de suas especificações. Os valores das desejabilidades individuais foram combinados utilizando a Eq. (5) gerando a desejabilidade global (D), que é a média geométrica dos valores desejáveis individuais.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{1/k} \quad (5)$$

Desta forma, quanto maior for o valor de D , maior a desejabilidade da resposta, ou seja, o valor máximo de D corresponde a solução otimizada, com relação as variáveis operacionais do processo estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

2.6.2. Validação do modelo ajustado

A validação do modelo proposto consistiu na realização de experimentos adicionais, subsequentemente realizados nas condições experimentais otimizadas e estimadas pela função de desejabilidade (Item 2.6.1). Foi realizada uma análise

comparativa dos valores das respostas previstas pelos modelos ajustados e experimentalmente obtidas nos ensaios adicionais de EAU realizados com 5 repetições, e cada repetição em duplicata.

2.7. Estudo comparativo dos métodos de extração

Um estudo comparativo para avaliação do desempenho dos dois métodos de extração (EAU em condições otimizadas e EC) em termos de rendimento dos polissacarídeos brutos (%) e extrato seco total (%) presentes no extrato do EXC, foi realizado subsequentemente. O teste T pareado foi utilizado para esta finalidade, o qual assumiu como hipótese de nulidade (H_0) a ausência de diferença significativa entre os contrastes para cada método de extração ($H_0: \mu_{\text{diferença}} = 0$), e como hipótese alternativa (H_a) a validação da hipótese científica de haver diferença significativa entre os pares de contrastes avaliados ($H_a: \mu_{\text{diferença}} \neq 0$).

2.8. Variáveis respostas

Os extratos liofilizados, correspondentes aos ensaios da matriz do DCCR na EAU e os obtidos pela EC, foram utilizados para a quantificação dos percentuais mássicos referentes aos CT e EST.

2.8.1. Extrato Seco Total

O EST correspondeu a todos os componentes, exceto a água, presentes nas amostras estudadas. Matematicamente, o EST correspondeu a razão mássica entre os sólidos totais recuperados após o processo de secagem e os sólidos totais fornecidos pelo extrato aquoso do exsudato.

O EST foi determinado por método gravimétrico a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar (Ethik Technology Produtos e Equipamentos Científicos Ltda., modelo 400/*ND 400/*ND-300) até obtenção de massa constante, a qual foi admitida variação máxima de 0,005 g para o término do processo. A análise foi realizada em triplicata com três repetições e o EST foi estimado em base seca conforme Eq. (7).

$$\text{EST (\%)} = \frac{W_1}{W_0} * 100 \quad (7)$$

Em que EST corresponde ao extrato seco total; W_1 denota a massa da amostra após a secagem (g) e W_0 denota a massa da amostra antes da secagem (g).

2.8.2. Determinação do teor de carboidratos totais

A determinação do teor de CT foi realizada de acordo com o método colorimétrico fenol-ácido sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956). Este método amplamente utilizado, permite quantificar todas as classes de carboidratos, incluindo mono-, di-, oligossacarídeos, seus derivados metílicos e polissacarídeos.

O sistema reacional foi composto por uma alíquota de 1,0 mL do extrato aquoso contendo os CT, 1,0 mL da solução de fenol 5% (m/v) e 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e as leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV/VIS (UV-1800, Shimadzu, Japão) no comprimento de onda de 490 nm. A D-glicose foi utilizada como padrão em diferentes concentrações para construção da curva analítica ($y = 0,0941x + 0,0001$; $R^2 = 0,9967$). O rendimento percentual (m/m%) dos CT extraídos do EXC foi estimado de acordo com Wang *et al.* (2019) Eq. (6) e a análise foi realizada em triplicata com três repetições.

$$(CT \%) = \left[\frac{C \cdot N}{W} \right] * 100 \quad (6)$$

Em que CT (%) corresponde ao rendimento dos carboidratos totais extraídos do EXC; C é a concentração dos carboidratos totais presentes na amostra ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), calculado a partir da equação obtida na curva padrão; N é o fator de diluição e W é a massa dos extratos liofilizados (mg) e utilizados no preparo das soluções.

2.9. Análise Estatística

Todas as análises estatísticas, assim como as aquisições dos gráficos, foram realizadas com auxílio do Software Statistica, versão 14.0 (Statsoft Copyright, Inc.).

A adequacidade do modelo estimado para cada variável resposta no DCCR, foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA) ($\alpha = 0,05\%$) incluindo a averiguação simultânea da falta de ajuste e das estimativas dos coeficientes do modelo por meio da probabilidade de F e do teste t de Student ($\alpha = 0,05\%$), respectivamente. Além disso, a qualidade do ajuste dos modelos teve como critério adotado os coeficientes de determinação (R^2), determinação ajustado (R^2_{ajustado}) e de

variação (CV%). Os modelos ajustados foram compostos apenas pelos coeficientes estatisticamente significativos ($p < 0,05$), quando possível.

As comparações qualitativas referentes aos dois métodos de extração (EAU e EC) foram realizadas por Teste T ($\alpha = 0,05\%$).

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização da EAU dos extratos aquosos do exsudato da *Anacardium occidentale* L. por MSR

3.1.1. Análise estatística e ajuste dos modelos

A Tabela 2 apresenta as condições experimentais de acordo com o DCCR e os resultados das variáveis respostas em termos de rendimentos percentuais de CT e EST, correspondentes a cada ensaio de EAU dos extratos da *Anacardium occidentale* L.

Tabela 2. Matriz do DCCR e as variáveis respostas experimentais e previstas, expressas em termos percentuais de carboidratos totais (CT %) e extrato seco total (EST %) extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale* L.

Ensaio ^a	Variáveis Independentes ^b				Respostas ^c			
	PN (X ₁)	ET (X ₂)	UT (X ₃)	L:S (X ₄)	Carboidratos Totais (CT %)		Extrato Seco Total (EST %)	
					Experimental	Predito	Experimental	Predito
1	560 (+1)	60 (+1)	75 (+1)	10 (-1)	85,71	86,01	86,26	86,52
2	400 (0)	50 (0)	30 (-2)	15 (0)	75,29	74,79	77,48	76,85
3	240 (-1)	60 (+1)	75 (+1)	10 (-1)	84,95	84,50	86,11	86,29
4	400 (0)	30 (-2)	60 (0)	15 (0)	84,77	84,26	85,31	85,08
5	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	81,84	84,50	85,88	85,79
6	720 (+2)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	86,75	86,29	86,34	85,66
7	240 (-1)	40 (-1)	45 (-1)	10 (-1)	74,21	74,60	76,54	76,56
8	240 (-1)	60 (+1)	45 (-1)	20 (+1)	71,55	72,19	72,65	73,24
9	240 (-1)	60 (+1)	45 (-1)	10 (-1)	75,84	76,96	77,13	77,65
10	560 (+1)	40 (-1)	75 (+1)	10 (-1)	86,80	87,91	85,63	86,18
11	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	85,18	84,50	85,98	85,79
12	560 (+1)	60 (+1)	45 (-1)	10 (-1)	84,56	84,46	84,47	84,34
13	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	85,08	84,50	86,56	85,79
14	240 (-1)	40 (-1)	75 (+1)	20 (+1)	74,91	77,36	75,89	77,73
15	400 (0)	70 (+2)	60 (0)	15 (0)	83,85	84,73	85,95	86,51
16	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	84,76	84,50	85,48	85,79
17	80 (-2)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	69,78	68,98	70,32	69,55
18	240 (-1)	40 (-1)	45 (-1)	20 (+1)	70,45	69,82	71,76	72,15
19	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	84,91	84,50	86,65	85,79
20	400 (0)	50 (0)	90 (+2)	15 (0)	84,67	83,88	85,45	84,62
21	400 (0)	50 (0)	60 (0)	5 (-2)	87,65	87,25	86,08	87,51
22	560 (+1)	60 (+1)	45 (-1)	20 (+1)	83,17	83,73	85,12	85,31
23	560 (+1)	40 (-1)	75 (+1)	20 (+1)	86,95	87,17	87,12	87,15
24	400 (0)	50 (0)	60 (0)	25 (+2)	83,04	81,74	84,92	84,08
25	560 (+1)	40 (-1)	45 (-1)	10 (-1)	86,43	86,35	87,13	87,05
26	560 (+1)	40 (-1)	45 (-1)	20 (+1)	84,49	85,62	86,40	88,02
27	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	85,01	84,50	87,53	85,79
28	400 (0)	50 (0)	60 (0)	15 (0)	85,49	84,50	86,07	85,79
29	240 (-1)	40 (-1)	75 (+1)	10 (-1)	81,93	82,13	82,37	82,14
30	240 (-1)	60 (+1)	75 (+1)	20 (+1)	80,04	79,73	81,92	81,88
31	560 (+1)	60 (+1)	75 (+1)	20 (+1)	85,06	85,28	86,46	87,49

^a Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 14.0 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios de extração foram executados em ordem randômica.

^b PN (Potência nominal, W); TE (Temperatura de extração, °C); TU (Tempo ultrassônico, min); L:S (Razão Líquido: sólido, mL.g⁻¹).

^c Os valores experimentais das respostas (CT % e EST %) são expressos como média ± desvio padrão, n = 3.

Observou-se, para o domínio experimental proposto e investigado no presente estudo, que os valores experimentais de CT (%) e o EST (%) dos extratos obtidos variaram de 69,78 a 87,65% e de 70,32 a 87,53%, respectivamente. O que a priori leva a pressuposição de ter havido efeito das variáveis preditoras do DCCR sobre as variáveis respostas, dado a magnitude da amplitude total dessas variações.

A relações funcionais empíricas entre as variáveis operacionais (PN, TE, TU e L:S) do processo de EAU e as respectivas respostas (CT e EST) foram modeladas pela MSR e representadas matematicamente pelas seguintes equações polinomiais de segunda ordem desenvolvidas em termos de valores decodificados para as variáveis preditoras:

$$CT (\%) = 16,05 + 0,1324 PN + 0,2783 TE + 1,089 TU - 0,780 L:S - 0,000067 PN^2 - 0,005736 TU^2 - 0,000666 PN*TE - 0,000623 PN*TU + 0,001262 PN*L:S \quad (7)$$

$$EST (\%) = 33,04 + 0,1340 PN - 0,032 TE + 0,819 TU - 0,845 L:S - 0,000080 PN^2 - 0,005624 TU^2 - 0,000594 PN*TE - 0,000673 PN*TU + 0,001683 PN*L:S + 0,00509 TE*TU \quad (8)$$

Em que CT (%) e EST (%) correspondem aos rendimentos percentuais de carboidratos totais e extrato seco total; PN; TE; TU e L:S são os valores decodificados da potência nominal, da temperatura de extração, do tempo ultrassônico e da razão de líquido para sólido no meio reacional, respectivamente.

As estimativas dos coeficientes que compõem os modelos (Eqs. (7), (8)) e a sua significância estatística estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3. ANOVA dos efeitos estimados e modelos polinomiais de segundo grau completo da MSR para o teor de carboidratos totais e extrato seco total obtidos por EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L.

Fonte de Variação ^a	Carboidratos Totais (CT%) ^b				Extrato Seco Total (EST %) ^c			
	GL	SQ	Valor-F	Valor-P	GL	SQ	Valor-F	Valor-P
Modelo	14	811,661	42,80	0,000*	14	753,907	65,68	0,000*
PN	1	444,080	327,82	0,000*	1	386,131	470,98	0,000*
TE	1	0,341	0,25	0,623 ^{ns}	1	3,052	3,72	0,072 ^{ns}
TU	1	123,314	91,03	0,000*	1	90,131	109,94	0,000*
S:E	1	45,484	33,58	0,000*	1	17,747	21,65	0,000*
PN ²	1	86,372	63,76	0,000*	1	126,904	154,79	0,000*
TE ²	1	1,463	1,08	0,314 ^{ns}	1	2,256	2,75	0,117 ^{ns}
TU ²	1	49,013	36,18	0,000*	1	50,016	61,01	0,000*

S:E ²	1	0,030	0,02	0,883 ^{ns}	1	2,817	3,44	0,082 ^{ns}	
PN*TE	1	18,169	13,41	0,002*	1	14,473	17,65	0,001*	
PN*TU	1	35,735	26,38	0,000*	1	41,722	50,89	0,000*	
PN*S:E	1	16,298	12,03	0,003*	1	29,015	35,39	0,000*	
TE*TU	1	1,987	1,47	0,243 ^{ns}	1	9,310	11,36	0,004*	
TE*S:E	1	0,113	0,08	0,777 ^{ns}	1	0,444	0,54	0,472 ^{ns}	
TU*S:E	1	0,070	0,05	0,823 ^{ns}	1	0,008	0,01	0,922 ^{ns}	
Resíduo	16	21,674			16	13,118			
Falta de Ajuste	10	12,410	0,80	0,638 ^{ns}	10	10,407	2,30	0,160 ^{ns}	
Erro Puro	6	9,265			6	2,710			
Total	30	833,335			30	767,024			
		R ² :	96,95%	R ² _(AJU) :	95,65%	R ² :	97,63%	R ² _(AJU) :	96,45%
		CV:	6,41%			CV:	6,07%		

^a PN (Potência Nominal, W); TE (Temperatura de Extração, °C); TU (Tempo de Ultrassônico, min); L:S (Razão Líquido: sólido, mL.g⁻¹).

^{b,c} As equações ajustadas e utilizadas para fins preditivos, quando possível, incluíram apenas os coeficientes significativos ($p < 0,05$).

* Significativo ($p < 0,05$).

^{ns} Não-significativo ($p > 0,05$).

A partir dos resultados da ANOVA (Tabela 3), ficou evidente que os efeitos dos coeficientes lineares PN, TU e L:S, quadráticos PN², TU² e de interação PN*TE, PN*TU e PN*L:S influenciaram significativamente ($p < 0,05$) e simultaneamente o processo de EAU de carboidratos totais e de estrato seco total no exsudato da *Anacardium occidentale* L. O EST foi ainda influenciado significativamente ($p < 0,05$) pelo efeito da interação entre a temperatura de extração e o tempo ultrassônico (TE*TU).

A construção das relações matemáticas funcionais entre variáveis preditoras e as respostas experimentais obtidas (Eqs. 7 e 8) seguiu ainda o princípio da hierarquia, descrito por Montgomery (2001) como um postulado em que quando um termo de ordem superior for mantido no modelo, o de ordem inferior que o compõem também deverá ser mantido. Logo, ambos os modelos matemáticos de segunda ordem estimados, ajustados e propostos no presente estudo (Eqs. 7 e 8), contemplaram concomitantemente o efeito não significativo ($p > 0,05$) da variável preditora temperatura de extração (TE), dado a existência de efeito significativo ($p < 0,05$) no termo de ordem superior, correspondente a interação entre a potência nominal e a temperatura de extração (PN*TE). Além disso, para o teor de EST (Eq. 8) houve adicionalmente a inclusão da interação estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre a temperatura de extração e o tempo ultrassônico (TE*TU), reforçando a manutenção do efeito da temperatura de extração ($p > 0,05$), dado a presença deste no termo de interação (TE*TU) cuja ordem corresponde a uma maior magnitude.

Como critério de avaliação adicional da adequabilidade do ajuste dos modelos (Eqs. 7 e 8), observou-se ainda valores elevados para os coeficientes de

determinação (R^2) e determinação ajustado (R^2_{Ajustado}), os quais corresponderam, respectivamente a 97,39%, 95,12%, 98,29% e 96,79% para o CT (%) e EST (%), indicando percentualmente o quanto da variação total nas respostas foi explicada pelos modelos ajustados. Constatou-se ainda que a falta de ajuste dos modelos foi não-significativa ($p > 0,05$). Ao mesmo tempo, os coeficientes de variação baixos para o CT (CV = 6,41%) e para o EST (CV = 6,07%), demonstraram um elevado grau de precisão e confiabilidade analítica dos resultados experimentais reportados. De acordo Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2016), o CV mede a variabilidade residual nos dados como uma porcentagem média da variável resposta, indicando assim o grau de precisão do modelo estimado.

Assim, os modelos estimados (Eqs. 7 e 8) e ajustado aos dados experimentais decodificados no DCCR, foram satisfatórios para prever as relações funcionais dos efeitos principais e combinados das variáveis operacionais (preditoras) com relação às respostas (CT e EST) obtidas na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L.

3.1.2 Análise dos efeitos estimados padronizados das variáveis independentes na EAU de CT e EST no exsudato da *Anacardium occidentale* L.

As Figs. 1 e 2 correspondem, respectivamente, à representação gráfica do diagrama de Pareto e probabilidade normal das estimativas dos efeitos padronizados.

Com base nos resultados, observa-se que o teor de carboidratos totais (Fig. 1A) foi impactado significativamente ($p < 0,05$) pelos efeitos estimados na seguinte ordem decrescente de seus valores absolutos: PN linear > TU linear > PN quadrático > TU quadrático > L:S linear > PN**TU* > PN**TE* > PN*L:S, respectivamente, com base na magnitude e contribuição que cada efeito exerce sobre a resposta. Notadamente, para o rendimento da extração em termos de EST, a ordem decrescente dos efeitos estimados foi a seguinte: PN linear > PN quadrático > TU linear > TU quadrático > PN**TU* > PN*L:S > L:S linear > PN**TE* > *TE***TU* > *TE* linear > L:S quadrático > *TE* quadrático, respectivamente. Desse modo, torna-se evidente que a influência dos fatores operacionais envolvidos na EAU de CT e EST no EXC não pode ser descrita somente por uma relação linear e ou quadrática simples, mas também por uma relação interativa, em que os rendimentos dependem da maneira como os componentes dessas interações estão correlacionados.

Geralmente, nas situações em que ocorrem concomitantemente, efeitos principais e de interação significativos (a um nível de significância estatística pré-estabelecida), a interpretação e descrição dos resultados limita-se às estimativas dos efeitos padronizados das interações, visto que as respostas avaliadas são fortemente influenciadas pela relação de interdependência que estas associações entre os efeitos principais estabelecem entre si. Porém, vale salientar que no presente estudo, dentro do domínio experimental investigado, os resultados experimentais denotaram uma contribuição dos efeitos principais lineares e quadráticos significativos ($p < 0,05$), expressivamente superiores aos efeitos das interações significativas ($p < 0,05$) para o teor de CT. Comportamento semelhante foi observado para o percentual de EST (Fig. 1B).

Assim, para fins práticos e tendo como base às informações fornecidas pelas Figs. 1A-B e 2A-B, constata-se que as variáveis operacionais PN e TU, ambas envolvidas na extração dos CT e EST no exsudado do cajueiro, foram as mais importantes para o processo, cuja associação com as respostas, dependendo do nível das outras variáveis às quais estão associadas, teve efeito linear positivo e efeito quadrático negativo, respectivamente, o que sugere à princípio no primeiro caso, uma relação em que o processo foi favorecido pelo incremento da PN e do TU, ao mesmo tempo em que as melhores respostas ocorrem em direção aos níveis superiores desses fatores, enquanto no segundo caso a relação propõe a existência de concavidade na superfície de resposta, o que pode levar a presença de valores críticos, como um ponto de máximo, ou uma região próxima a maximização das respostas.

Além disso, a coexistência dos efeitos padronizados significativos ($p < 0,05$) das interações positivas e negativas, indicam haver respectivamente, sinergismos e antagonismo entre os fatores que compõem cada interação dupla. Desse modo, é possível admitir um prognóstico favorável aos rendimentos dos produtos da EAU, quando ocorre o deslocamento dos níveis dos fatores de seus valores inferiores para os superiores do delineamento nas interações sinérgicas. Por outro lado, nas interações em que a relação indica antagonismos entre os fatores, presume-se que o impacto positivo nas respostas se dê por uma relação oposta entre eles.

É importante ainda notar que o efeito principal da TE foi desprezível, dada a não significância ($p > 0,05$) para a resposta CT e apesar de significativo ($p < 0,05$)

para a obtenção do EST, exibiu uma magnitude pouco expressiva, no entanto a interação entre este fator e a potência nominal (PN*TE) foi significativa ($p < 0,05$) para ambas as respostas (Fig. 1A-B). Isso pode ser explicado pela influência relevante que

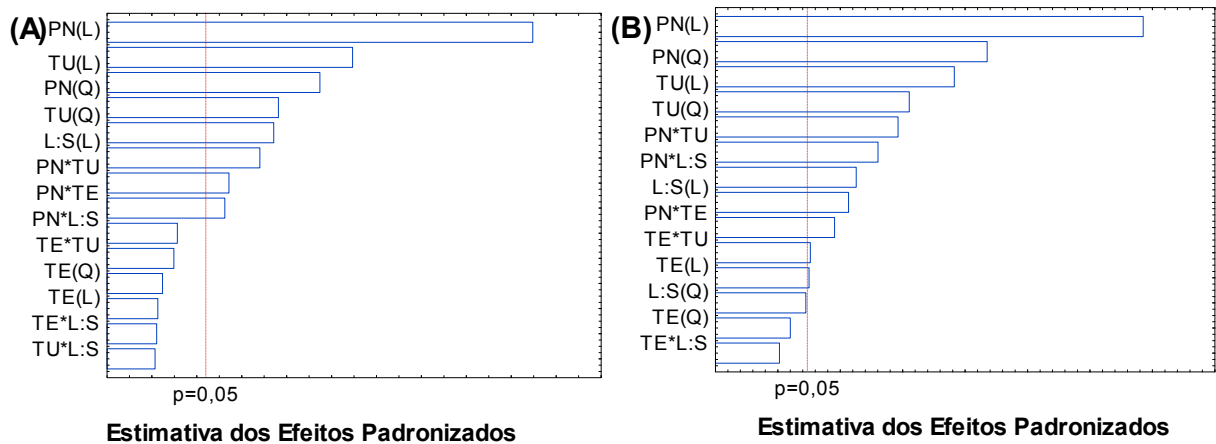


Fig. 1. Diagrama de Pareto para os efeitos estimados dos termos lineares, quadráticos e de interação da potência nominal (PN), tempo ultrassônico (TU), temperatura de extração (TE), razão líquido: sólido (L:S) no teor de carboidratos totais (A) e extrato seco total (B) na extração assistida por ultrassom. A linha pontilhada ($p = 0,05$) indica a significância dos efeitos absolutos, com 95% de probabilidade.

O efeito da PN exerceu no processo de extração, tendo sido este o efeito mais significativo ($p < 0,05$), cuja estimativa do valor absoluto do seu efeito principal padronizado foi a maior dentre as demais, com isso o efeito principal da temperatura foi praticamente anulado.

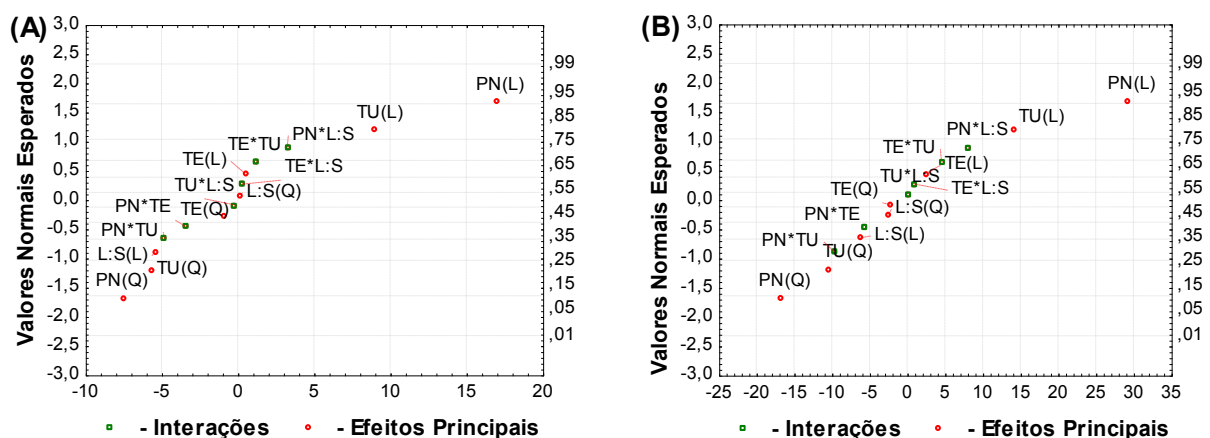


Fig. 2. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos estimados padronizados a 95% de probabilidade para o rendimento percentual em termos de carboidratos totais (A) e extrato seco total (B) da EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L. PN (potência nominal); TE

(temperatura de extração); TU (tempo ultrassônico); L:S (razão líquido: sólido). L: termo linear; Q: termo quadrático. □ – interações; ○ – efeitos principais.

3.1.3 Análise das superfícies de respostas

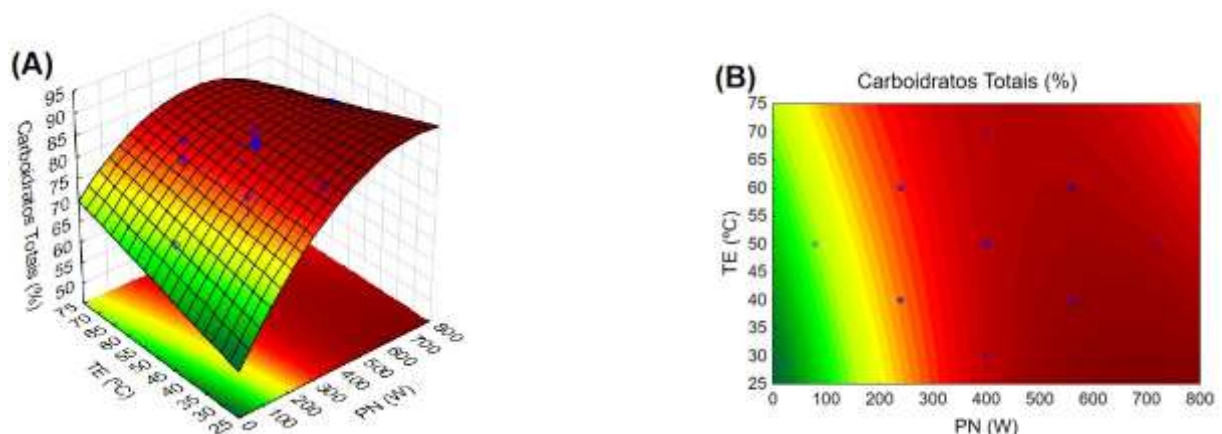
A abordagem dos modelos empíricos preditivos ajustados ($p < 0,05$) (Eq. 7 e 8), foi representada pelas superfícies tridimensionais (3D) e de contorno bidimensionais (2D), para avaliar os efeitos das interações significativas ($p < 0,05$) nas respostas obtidas.

Para a aquisição gráfica, foram mantidas a terceira e a quarta variáveis do processo constantes, em que o valor fixo para cada uma delas, correspondeu ao seu respectivo nível central na matriz do DCCR.

É importante salientar que as duas respostas (CT e EST) seguiram a mesma tendência quanto aos efeitos combinados dos fatores no processo de extração. Esse comportamento pode ser atribuído à princípio, pela natureza química das moléculas biológicas de interesse na EAU sólido-líquido com água, as quais são essencialmente compostas por grupamentos funcionais polares que interagem fortemente com o solvente extrator, por exemplo, as hidroxilas (OH), as carbonilas (C=O) e as carboxilas (-COOH), que a nível molecular, pode ter modelado o perfil cinético e termodinâmico do processo difusivo.

3.1.3.1 Efeito da Temperatura (TE) com a Potência Nominal (PN)

A Fig. 3A-D mostra o efeito combinado significativo ($p < 0,05$) entre a temperatura de extração (TE) e a potência nominal (PN) nos percentuais mássicos dos CT e do EST.



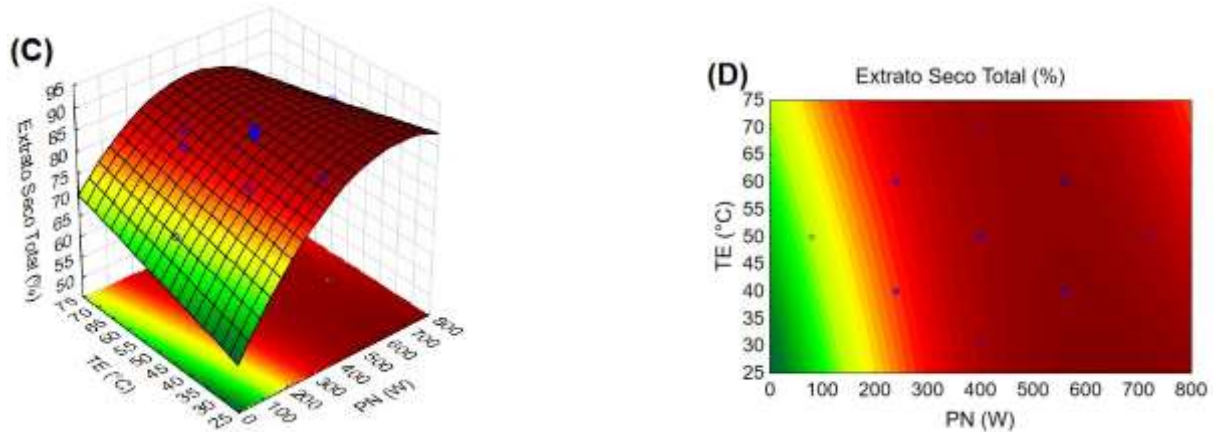


Fig. 3. Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Temperatura de Extração (TE). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.

Observa-se (Fig. 3A-D), no primeiro momento, que o processo de EAU pode ser descrito por uma relação funcional predominantemente linear, correspondente à região das superfícies de respostas delimitadas por valores abaixo de 400 W, em que maiores percentuais de CT e de EST decorrem de incrementos simultâneos da TE e da PN até 240 W, assim como da combinação da PN acima de 240 W com menores valores da TE.

Uma explicação plausível para o comportamento supracitado, fundamenta-se em aspectos teóricos relacionados aos mecanismos que envolvem os fenômenos de transporte mássico em sistemas biológicos, assim como na termodinâmica das interações inter e intramoleculares dos componentes do sistema em condições operacionais específicas.

Dentre esses fundamentos, sabem-se que nos processos de extração sólido-líquido envolvendo estruturas biológicas como fontes de macromoléculas orgânicas, a temperatura contribui energeticamente para a formação, quebra, enfraquecimento, e dissociação das interações inter e intramoleculares no sistema coloidal composto pelo solvente extrator e pelas macromoléculas orgânicas. O equilíbrio dessas forças, assim como a dinâmica molecular e estrutural, pode modular as propriedades físicas, termofísicas e osmóticas do sistema reacional (Chang *et al.*, 1993; Dashnau *et al.*, 2005; Li, Pordesimo e Weiss, 2004; Leckband e Israelachvili, 2001; Moschovi *et al.*, 2014; Speight, 2020). Essas propriedades, por sua vez, encontram-se intimamente

relacionadas com a difusividade do analito de interesse tecnológico da matriz sólida particulada para o meio, assim como na solubilidade do analito no solvente extrator (Hatakeyama e Hatakeyama, 1998; Jayawardena *et al.*, 2017; Joanna *et al.*, 2017; Gaffney e Marley, 2018) e desempenho dos mecanismos que envolvem a cavitação acústica (Chemat *et al.*, 2017), cuja a eficiência é significativamente impactada por diferentes parâmetros, como temperatura, potência e frequência ultrassônica, natureza química do solvente, gás, geometria do reator, dentre outros (Ali *et al.*, 2014).

Logo, no primeiro momento, o efeito positivo que o incremento progressivo da TE exerce nos rendimentos, pode ser atribuído ao somatório de alguns eventos, dentre os quais, o aumento da condutividade térmica (Li, 2022), a redução da viscosidade (Li, 2022) e da tensão superficial da água, possibilitam uma maior solubilidade dos analitos, assim como uma maior mobilidade do solvente extrator nos interstícios e microestruturas celulares que compõem o tecido vegetal, a exemplo da parede celular, levando a maiores taxas de extração (Cao *et al.*, 2018; Dog *et al.*, 2021; Hadidi *et al.*, 2020; Zhu, 2022).

Aliado a isso, incrementos na TE potencializa a ocorrência de mudanças estruturais na parede celular (Joardder *et al.*, 2017), sobretudo em virtude do aumento da sua porosidade, o que repercute diretamente na bioacessibilidade da água no interior dessa estrutura biológica, ocasionando assim uma extensão nos rendimentos, sobretudo em virtude da intensificação nas interações intermoleculares entre o solvente e os sítios de ligação dos carboidratos e demais biomoléculas integrantes da parede celular (Li *et al.*, 2021).

Notadamente, sabe-se ainda que, à medida que a temperatura do processo aumenta, ocorre o aumento do coeficiente de difusividade efetivo (D_{eff}). Essa relação de dependência direta entre a temperatura e o D_{eff} , também repercute na maximização dos produtos obtidos ao intensificar os processos difusivos (Chilev *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2021; Gabaldón-Leyva *et al.*, 2007; Khan *et al.*, 2016; Zhu, 2022).

Por outro lado, o efeito negativo nos rendimentos que a TE exerceu quando associada a PN acima de 240 W, pode estar relacionado, ao limiar crítico que a TE apresenta, acima do qual, ocorre um efeito aparentemente destrutivo nos componentes biológicos termossensíveis, ocasionando hidrólise, clivagem nas ligações glicosídicas ou despolimerização das cadeias polissacarídicas (Golbargi *et al.*, 2021; Hadidi *et al.*, 2020). A evaporação da água ocasionada com pelo ganho de

calor via aumento de temperatura, também pode ser considerada um fator limitante na eficiência do processo (Dutta, 2009) e redução desses rendimentos.

Adicionalmente, é relatado na literatura que aumentos progressivos de temperatura durante os processos extrativos ocasionam impacto na efetividade dos fenômenos inerentes à cavitação acústica promovidos pelo ultrassom, o que consequentemente reduz a eficiência global na transferência de massa potencializada pela aplicação do ultrassom nos processos extrativos (Chemat *et al.*, 2017).

O aumento da temperatura contribui para o aumento da pressão de vapor da água. Isso ocasiona uma sequência de eventos, dentre os quais, destacam-se a redução do “limiar de cavitação”, definido por Nguyen *et al.* (2017), como a amplitude mínima de pressão sonora necessária para iniciar a cavitação acústica. Essa redução do limiar, repercute na formação de bolhas de cavitação mais facilmente e dessa forma mais numerosas, no entanto, as bolhas formadas contêm uma maior quantidade de vapor do solvente em seu interior, o que reduz a energia ultrassônica produzida pela cavitação em virtude do enfraquecimento do colapso dessa estrutura, tornando esse fenômeno menos violento, sobretudo em decorrência da entalpia gerada durante o colapso ser utilizada para fins de condensação do vapor. Dessa forma, ocorre uma atenuação dos efeitos da cavitação acústica nas superfícies das estruturas biológicas que compõem a interface sólido-líquido (Auret *et al.*, 1993; Luche, 1998; Mason e Lorimer, 1989; Morton *et al.*, 2021; Niemczewski, 2007; Plesset, 1972; Shima *et al.*, 1998; Van, 2008; Santos *et al.*, 2009; Shah *et al.*, 1999; Thompson e Doraiswamy, 1999; Yasui, 2001), impactando assim na redução dos processos difusivos. As tendências opostas supracitadas sugerem que uma temperatura ou faixa de temperatura ótima pode ocorrer, na qual a cavitação é mais intensa e eficaz. No geral, os maiores efeitos sonoquímicos são observados em temperaturas amenas, quando a maior parcela do conteúdo da bolha de cavitação é preenchida por gás.

É importante observar que a região das superfícies com PN superiores a 400 W passa a ser representada, sobretudo, por uma relação funcional quadrática entre as variáveis do processo, supostamente caracterizada pela condição experimental de equilíbrio cinético e termodinâmico, correspondente aos rendimentos máximos, os quais foram 86,75% e 86,34% para os CT e EST, respectivamente. Nesta região, mantendo uma dada PN fixa, maiores percentuais de CT e EST foram obtidos em combinação da PN com menores temperaturas de extração. Esse comportamento

pode ser explicado pelo efeito atenuante previamente descrito, exercido por elevadas temperaturas com relação aos fenômenos físico-químicos e mecânicos promovidos pela cavitação acústica nas paredes celulares dos tecidos vegetais.

Por sua vez, mantendo uma dada temperatura fixa, rendimentos mais acentuados foram obtidos com a aplicação de maiores densidades de energia ultrassônica por meio do incremento na potência nominal aplicada ao sistema. Esse comportamento possivelmente estar associado à amplificação dos efeitos da cavitação acústica com o incremento da potência ultrassônica de entrada no sistema reacional. Dentre os efeitos, pode ser descritos as alterações histológicas na superfície e parede celular da matriz biológica utilizada, como o aumento de microjatos e com isso acentuação do diâmetro dos poros presentes na parede celular tipicamente semipermeável, a formação de novos poros e elevados cisalhamentos ocasionam a fragmentação total ou parcial dessa microestrutura, tornando os sítios de ligação dos componentes intracelulares, a exemplo dos carboidratos totais e demais componentes fortemente polares, mais acessíveis e conseqüentemente potencializando a transferência de massa para o meio. Nessas condições operacionais específicas, a TE passa a ter um efeito adjuvante no processo, enquanto a PN passa a exercer efeito crítico.

Muitos autores (Alzorqi *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2022a; Guo *et al.*, 2022b; Maran *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2016) reportaram resultados semelhantes e concordam quanto a contribuição positiva exercida pela potência ultrassônica na extração de biomoléculas e atribuem a eficiência extrativa a extensão dos efeitos físico-químicos da cavitação acústica e cisalhamento mecânico com o aumento progressivo da potência ultrassônica fornecida ao sistema, sob condições de temperatura, pressão, frequência ultrassônica, concentração de solutos, natureza química e volume do meio reacional específicas e controladas.

No entanto, é possível observar ainda um efeito negativo nas respostas, exercido quando ocorre uma associação da RP em torno de 720 W com TE superiores a 50 °C. De acordo com Alzorqi *et al.* (2017), a elevação extensiva da potência ultrassônica poderá decompor os componentes extraídos, resultando em menores rendimentos ou segundo Mulay, e Rathod (2022) pode ainda ser atribuído à propagação ineficiente das ondas ultrassônicas. O efeito aparentemente destrutivo

que a combinação simultânea de valores relativamente elevados da PN e TE exercem em macromoléculas biológicas também foi relatado por Chen *et al.* (2022), Guo *et al.* (2022b), Wang *et al.* (2014) e Zheng *et al.* (2016).

De acordo com Dezhkunov (2002), a intensidade cavitacional com a variação da temperatura do líquido é um dos métodos mais simples para modificar a atividade da cavitação. Uma mudança na temperatura implica em alteração direta em uma série de parâmetros que exercem uma forte influência sobre os tamanhos dos núcleos de cavitação, dinâmica e densidade das bolhas e sua distribuição de tamanho no campo de cavitação.

Em síntese e com base nos resultados descritos, pode-se discorrer que a temperatura do fluido extrator é um dos fatores críticos na cinética dos processos difusivos que envolvem os fenômenos de transporte, a exemplo da transferência de massa sólido-líquido decorrente da extração de macromoléculas em sistemas biológicos, a citar os mono, os oligo e os polissacarídeos presentes na parede celular do exsudato da *Anacardium occidentale* L. Sob essa perspectiva, constata-se que esse efeito é decorrente sobretudo, da influência múltipla e direta que essa propriedade de estado exerce no balanço de forças que permeiam as relações hídricas entre o solvente extrator e o interior das estruturas biológicas compostas por células do tecido vegetal. Porém, pode-se inferir que o seu efeito é mais pronunciado, quando combinado com valores amenos de energia ultrassônica aplicada ao processo. O mesmo ocorre com a PN, que exerce efeito crítico quando a TE encontra-se próxima e/ou ligeiramente superior a ambiente. Desse modo, o efeito da temperatura, assim como o da potência ultrassônica aplicada ao sistema reacional não pode ser amplamente generalizado, pois é notável a interdependência que esses fatores estabelecem entre si.

3.1.3.2 Efeito do Tempo Ultrassônico (TU) com a Potência Nominal (PN)

A Fig. 4A-D apresenta a interação significativa ($p < 0,05$) entre o TU e a PN na obtenção dos percentuais mássicos de CT e de EST.

Por meio do diagnóstico gráfico (Fig. 4A-D), é possível constatar a ocorrência de uma relação funcional predominantemente quadrática entre as variáveis preditivas do processo extrativo que compõem a interação TU*PN, em que incrementos progressivos e simultâneos nos valores de TU e PN, até um limiar crítico, repercutem positivamente nos rendimentos obtidos.

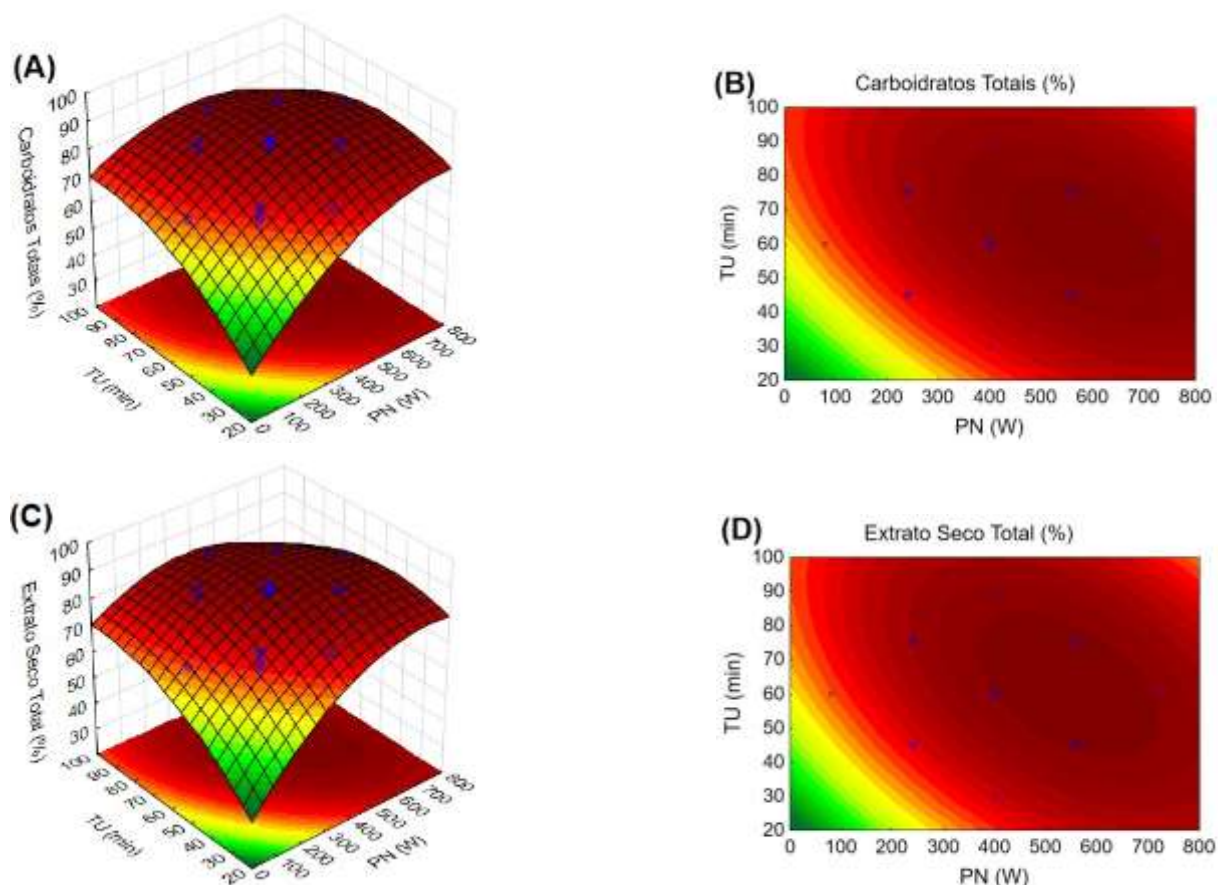


Fig. 4. Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Tempo Ultrassônico (TU). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.

Para o intervalo experimental estudado e mantendo fixa a temperatura de extração em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a razão líquido: sólido em $15\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, observa-se (Fig. 4A-D) uma região de platô, a partir da qual, incrementos nos valores da PN e do TU não promoveram variações nos rendimentos. Essa região, supostamente caracterizada pela condição de equilíbrio cinético e termodinâmico dos processos predominantemente difusivos, pode ainda ser reconhecida como a região na qual ocorre a combinação dos níveis ideais entre os fatores (PN e TU), promovendo com isso uma condição de resposta ótima para o processo de EAU, na qual foram estimados os rendimentos máximos a 720 W durante 60 min , tendo correspondidos a $86,75\%$ e $86,34\%$ para CT e EST, respectivamente. A partir dessa combinação ideal, incrementos nos valores da PN e TU não ocasionam a maximização das respostas, ao contrário, é observado que acima dos níveis máximos positivos da PN e TU, ocorre uma leve redução dos percentuais dos produtos extrativos.

A importância que o efeito da PN exerce nos processos extrativos sólido-líquido foi amplamente descrita no item 3.1.3.1 e o efeito positivo que essa variável preditora exerce nas respostas quando associada ao tempo de extração, é decorrente, em síntese, dos fenômenos e mecanismos inerentes à cavitação acústica promovida e intensificada com o incremento da potência. Por outro lado, de acordo com Zhu *et al.* (2015), parece bastante razoável pressupor que o tempo de extração consiste em um dos fatores que influencia fortemente a eficiência do processo e a seletividade do fluido extrator, sobretudo em decorrência do tempo mínimo requerido de exposição da matriz biológica para que elevadas taxas de extrativos sejam obtidas e assim possa ser atingida a condição de equilíbrio ou saturação. Nesse caso, convém hipotetizar que quanto maior o tempo de exposição da matriz biológica ao fluido extrator, maior será os rendimentos do processo. No entanto, é possível salientar, com base na análise canônica das superfícies de respostas obtidas (Fig.4A e C), que nem sempre esse comportamento foi observado, ao contrário, após atingir o equilíbrio hidrodinâmico, foi observada uma leve redução nas taxas de extração das moléculas biológicas obtidas. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito degradativo nas macromoléculas que o ultrassom promoveu com a incidência de efeitos da cavitação acústica para além do tempo necessário.

Com base na análise canônica das superfícies de respostas (Fig.4A e C), é possível identificar que as inclinações nas curvas seguiram perfil assintótico, típicos de processos de transferência de massa sólido-líquido em sistema biológicos, com intensidades nas taxas de extração diferentes ao longo do processo, tendo desse modo evidenciado indiretamente, por meio dos rendimentos mássicos, que o processo apresentou taxas de extração diferentes ao longo do tempo. Com base nessa abordagem, é possível inferir que os primeiros 40 min de processo é caracterizado por taxas de extração rápidas, seguidas por taxas moderadas e lentas ao longo dos intervalos de tempo adicionais, até atingir o nível de saturação, com taxas semelhantes e máximas por volta de 60 min de extração e redução amena quando o processo excedeu 80 min. Perfil semelhante foi descrito por Bogdanov e Svinjarov (2013), Zhu *et al.* (2015).

Uma explicação plausível para elucidar o impacto que a combinação do efeito do TU e PN exerce nas taxas da extração solvolítica sólido-líquido assistida por ultrassom de macromoléculas biológicas, envolve alguns fenômenos físico-químicos,

dentre os quais, podem ser descritos, no primeiro momento o potencial químico, força motriz que impulsiona o fenômeno de transporte mássico, é grande o suficiente para promover o contato imediato da água e suas espécies químicas dissociadas (H^+ e OH^-) com a interface da matriz sólida, ocasionando a lixiviação/transferência de moléculas polares da superfície sólida para o meio reacional por meio da solvatação do analito. Esse estágio ocorre em um curto período, o que suporta afirmar, possivelmente ser o responsável por elevadas taxas de extração no início do processo e rendimentos pouco expressivos, pois as macromoléculas de interesse, em sua maioria, encontram-se nas estruturas internas das células vegetais, o que ocasionará uma redução nas taxas de extração (Chanioti, Liadakis e Tzia, 2014; Herodež, Hadolin, Škerget e Knez, 2003; Perez, Carelli e Crapiste, 2011; Rakotondramasy-Rabesiaka, Havet, Porte e Fauduet, 2009; Zhu, 2022), supostamente por demandar maior intervalo de tempo e gasto energético para o solvente difundir-se pelos poros e capilares da matriz sólida, alcançar o interior dessas estruturas, quebrar as interações intermoleculares analito-analito e substituí-las parcialmente e ou/ integralmente por interações analito-solvente, as quais segundo Jayawardena, Pandithavidana e Sameera (2017) é auxiliada pela entropia, pois as moléculas preferem conformações de baixa energia, seguido por difusão pelos interstícios internos da membrana e finalmente desorvido para o meio reacional, até atingir condições saturadas, equalizando o potencial químico entre as fases, o que torna o fenômeno de transporte progressivamente mais lento e difícil de ocorrer. Por outro lado, a cavitação acústica potencializa a bioacessibilidade da água para o interior da membrana celular, amplificando a área de contato com a matriz sólida, o que pode resultar em difusão com taxas de extração extensivamente aumentadas, comparativamente ao processo convencional, sem aplicação de ultrassom em alta frequência, pois de acordo com Dutta (2009), a taxa e o tempo de extração dependem fortemente da microestrutura da matriz sólida.

Stirk *et al.* (2020) estudaram o efeito dos métodos de ruptura celular na extração de compostos bioativos presentes na biomassa de microalgas e concluíram que tanto a sonicação quanto a moagem da biomassa promoveram significativamente a maximização do rendimento do extrato em comparação com as amostras somente liofilizadas, o que os levaram a concluir a necessidade de métodos de ruptura celular

para obtenção de rendimentos satisfatórios nos processos extrativos. Repercutindo desse modo em tempo de extração mais curto.

Por outro lado, é importante salientar ainda, que fixando o TU, maiores rendimentos (CT e EST) são obtidos com o incremento da PN, independentemente do valor de TU fixado. O inverso disso também ocorre para a PN, ou seja, fixando a PN, um incremento do TU promove maiores percentuais mássicos de CT e EST. O que reforça o impacto positivo nas taxas de extração sólido-líquido por meio de mecanismos que potencializem o contato entre o analito e o solvente. Quaisquer pré-tratamentos ou mecanismos que ocasionem mudanças na estrutura física da matriz sólida, seja maximizando a presença de poros, ou ocasionando a disruptiva, fragmentação, segundo Rakotondramasy-Rabesiaka, Havet, Porte e Fauduet (2009) reduzirá a resistência adicional das paredes celulares e resultará na intensificação da difusão, repercutindo em maiores rendimentos.

3.1.3.3 Efeito da Razão Líquido: Sólido (L:S) com a Potência Nominal (PN)

A Fig. 5A-D apresenta a interação significativa ($p < 0,05$) entre a razão L: S e a PN na extração de CT e de EST. Ao manter o tempo e a temperatura invariáveis durante o processo de extração, com valores correspondentes a 60 min e 50 °C, foi possível identificar a coexistência de relações distintas entre os diferentes níveis dos fatores que compõem a interação supracitada ao longo de toda a região das superfícies de respostas. Desse modo, é possível sugerir que a interação L:S*PN promoveu um forte impacto nos fenômenos de transporte mássico associados ao material biológico no presente estudo, contudo, a eficiência do processo não pôde ser descrita por um comportamento genérico, pois foi influenciada de maneira distinta pela combinação dos diferentes níveis dos fatores que compõem a interação (L:S*PN). Logo, torna-se necessário um diagnóstico sistemático ao longo das superfícies (Fig. 5A-D), que contemple os possíveis fenômenos físico-químicos decorrentes das relações entre L:S*PN e os correlacionem aos diferentes percentuais mássicos obtidos ao longo do processo.

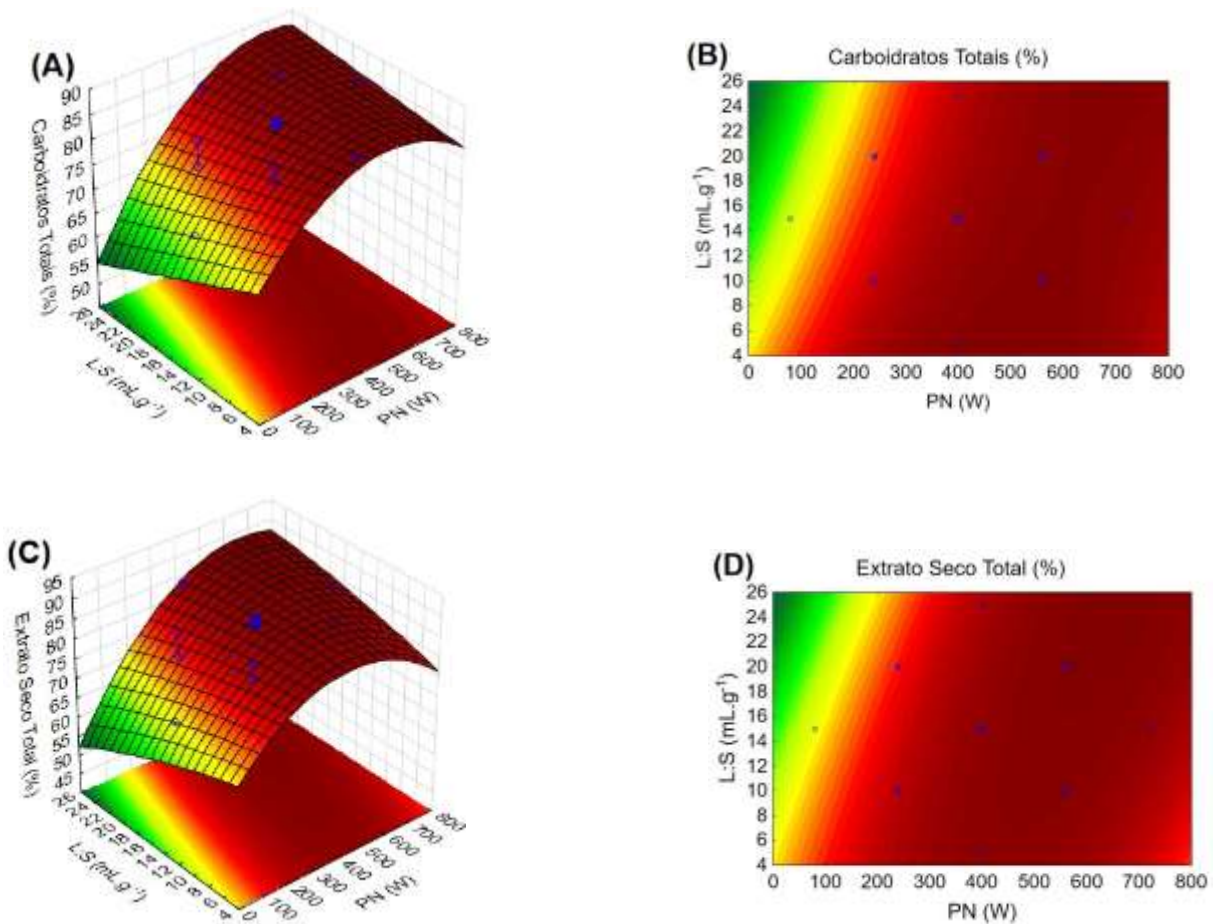


Fig. 5. Superfícies de respostas para os rendimentos em termos de Carboidratos Totais (CT%) e de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Potência Nominal (PN) * Razão Líquido: Sólido (L: S). A-B: Superfícies 3D e 2D para o teor de CT%. C-D: Superfícies 3D e 2D para o teor de EST%.

Os rendimentos (CT e EST) foram progressivamente amplificados (Fig. 5A-D) quando ocorreu o incremento da potência nominal até valores próximos a 560 W, associado a uma leve redução progressiva na razão L: S até o seu limite inferior no delineamento. No entanto, a eficiência do processo passou a ser sensivelmente reduzida quando a PN assumiu valores superiores a 560 W combinado a razões L:S inferiores a 15 mL.g^{-1} . A abordagem da dinâmica de bolhas de cavitação acústica em sistemas multibolhas ou de bolha única realizada por Brotchie, Grieser e Ashokkumar (2009) e Merouani *et al.* (2013) evidenciaram uma tendência geral de que o tamanho médio para uma bolha ressonante é proporcional ao aumento da amplitude ou potência acústica. Logo, é possível presumir que o aumento da PN até valores próximos a 560 W com a redução da relação L:S, promoveu um colapso das bolhas

de cavitação mais intenso e violento, impactando desse modo em uma maior área interfacial sólido -líquido e conseqüentemente na eficiência dos fenômenos de transporte mássico com maiores rendimentos.

Associado a isso, uma possível explicação complementar para o aumento progressivo dos percentuais mássicos nessas condições operacionais, pode estar relacionado a adição da matriz vegetal particulada em quantidades elevadas, dentro de uma faixa específica no meio líquido. Com base em estudos que reportam o efeito da adição de partículas suspensas no meio reacional sob aplicação de ultrassom, observou-se, de modo geral, que a existência dessas partículas suspensas no meio líquido, em quantidade apropriada, fornece locais/sítios de nucleação suplementares para as bolhas ativas de cavitação. Isso ocorre, porque a presença de rugosidade superficial nesses elementos sólidos leva a diminuição do limiar de cavitação, o qual é responsável por aumentar a quantidade de bolhas no sistema irradiado por ultrassom, elevando as atividades e rendimentos sonoquímicos. Esses efeitos são ainda proporcionais a concentração dessas partículas no meio líquido (Haosheng, Jiadao e Darong, 2009; Shanei e Shanei, 2017a; Shanei *et al.*, 2020b; Tuziuti *et al.*, 2005). Logo, as superfícies sólidas do exsudato suspensas em água, passam ter mais chances de serem danificadas/ ou sofrerem disrupção pelo impacto de um volume grande de bolhas formadas, potencializando desse modo a transferência de massa da matriz para o meio reacional.

É importante observar ainda (Fig. 5A-D), que mantendo a PN fixa, maiores percentuais de CT e de EST foram obtidos em combinação da PN com menores razões L:S, o que reforça a explicação supracitada. No entanto, ao fixar a razão L:S, maiores teores de CT e EST foram obtidos em combinação da L:S com maiores valores de PN.

Por outro lado, uma explicação plausível para a redução nas taxas de extrativos quando a PN foi superior a 560 W e L:S inferior a 15 mL.g⁻¹, pode ser devido a coexistência de diversos fenômenos complexos que atenuam os efeitos da cavitação acústica no meio reacional quando ao sistema é aplicado potências nominais de magnitudes elevadas, ou aos efeitos físico-químicos ocasionados pela presença significativa dos extrativos no meio reacional ou até mesmo a degradação desses extrativos em função de uma atividade cavitacional excessiva. Esses eventos podem estar ocorrendo ao mesmo tempo ou não, e a contribuição de cada um deles para os

rendimentos mássicos, resultam das condições operacionais específicas impostas ao sistema extrator.

Dentre os fenômenos que exercem efeito de atenuação da atividade cavitacional, pode ser citado o “efeito de blindagem”, descrito amplamente como um fenômeno de formação de nuvens de bolhas no meio reacional proporcionalmente a progressão ascendente da potência ultrassônica (Zijlstra *et al.*, 2015). Quando a potência nominal é aumentada, ocorre um aumento direto na densidade da nuvem de bolhas, pois as forças atrativas inter-bolhas sobressaem as repulsivas, ocasionando desse modo o enfraquecimento da propagação do campo acústico, restringindo as zonas ativas próximas a fonte emissora desse campo, enfraquecendo assim a propagação do campo acústico no meio reacional e o colapso das bolhas próximo a interface sólido- líquido, intensificando assim a blindagem dos efeitos cavitacionais (Grosjean, Julcour, Louisnard e Barthe, 2019; Lebon, Tzanakis, Pericleous e Eskin, 2018; Khavari *et al.*, 2021; Tzanakis *et al.*, 2016a; Tzanakis, Lebon, Eskin e Pericleous, 2017b).

Outra possibilidade para a atenuação dos efeitos da cavitação acústica no meio reacional com o aumento progressivo da densidade de bolhas e o surgimento de zonas de saturação, com o incremento progressivo da PN além do limiar crítico, consiste na intensificação da probabilidade de deformação das bolhas de cavitação pelos impactos interbolhas e seu colapso de forma não esférica. Esse colapso assimétrico por sua vez, ocasiona a redução da eficiência energética por bolha, o que reduz a intensidade da atividade cavitacional (Dezhkunov, 2002; Peregrine, 1994). Esses fenômenos atenuantes impactam negativamente na eficiência dos fenômenos de transporte mássico dos extrativos de interesse presentes na da matriz vegetal para o meio reacional e podem explicar a redução dos percentuais mássicos quando as condições operacionais corresponderam aos valores anteriormente descritos para a PN e a razão L:S.

É importante salientar ainda, o impacto na atividade cavitacional e fenômenos de transporte mássico que as partículas constituintes da matriz vegetal (exsudato da *Anacardium occidentale* L.) exercem quando suspensas em meio aquoso. Para as situações específicas em que as razões L:S corresponderam a valores inferiores a 15 mL.g⁻¹, é possível presumir que uma elevada concentração dessas partículas sólidas

em meio aquoso, contribuiu fortemente para a atenuação da atividade cavitacional em função das mudanças nas propriedades físico-químicas da água.

Foi discutido nas sessões anteriores que um dos requisitos para a ocorrência da cavitação acústica, consiste na presença de pressão negativa na região de rarefação da onda sonora e ao mesmo tempo, que essa pressão supere às forças coesivas do meio reacional. Assim, maiores concentrações de carboidratos e demais componentes que perfazem o EST no meio, promovem maiores forças coesivas no meio líquido, com o aumento da viscosidade, tensão superficial e densidade do solvente extrator. Isso repercute diretamente na redução do desempenho e eficiência dos fenômenos disruptivos e mecânicos inerentes a cavitação acústica promovida pelo ultrassom, atenuando-os sensivelmente e repercutindo negativamente nas taxas de extração (Ali *et al.*, 2014; Franco *et al.*, 2007; Taghizadeh e Mehrdad, 2003).

É possível ainda, discorrer acerca da coexistência de uma região nas superfícies 2D e 3D, acima de 20 mL.g⁻¹ e de 560 W em que o processo de extração foi mais efetivo. Nessa região, identificou-se a predominância de uma relação funcional contrária a descrita anteriormente, em que ocorre sinergismo entre as variáveis preditoras do processo que integram a interação PN*L:S. Nessa região, as respostas passaram a serem favorecidas pela combinação de valores próximos ao extremo positivo da PN e razões L:S continuamente superiores a 15 mL.g⁻¹, tendo alcançado os rendimentos máximos do processo, os quais corresponderam a 87,65% e 86,34% para CT e EST, respectivamente, com PN de 720 W e L:S de 15 mL.g⁻¹. Uma leve redução nesses percentuais pode ser identificada em condições operacionais acima da descrita.

Uma maior relação L:S nos processos extrativos, implica em um meio reacional diluído, dado ao volume elevado de solvente proporcionalmente a quantidade do analito dispersa. De acordo com Zhu *et al.* (2015), essa relação L:S impacta diretamente em um gradiente de potencial químico elevado entre as células vegetais e o solvente extrator, impulsionando dessa forma os processos difusivos de macromoléculas biológicas em curto período e com maior magnitude, alcançando assim elevas taxas de extração. O que implica na necessidade de maiores intensidade de potência ultrassônica para transpor as barreiras físicas, pelas maiores distâncias conferidas pelos maiores volumes de água entre os sítios de reação presentes na

interface sólido-líquido e interior da matriz, para que assim, possa ao final ser alcançada uma situação de equilíbrio cinético e termodinâmico.

No entanto, uma leve redução dos rendimentos em condições operacionais envolvendo simultaneamente elevadas PN e razões L:S, pode estar supostamente associada ao fato das intensidades na PN, acima de um limiar crítico, aliado a dispersões diluídas, causarem a degradação dos CT e EST dispersos no meio reacional, reduzindo dessa forma os percentuais mássicos ao término do processo. O estudo da degradação de polímeros em meio aquoso tem sido extensivamente investigado e reportado por muitos pesquisadores (Basedow e Ebert, 1979; Desai, Shenoy e Gogate, 2008; Mohod e Gogate, 2011; Koda, Mori, Matsumoto e Nomura, 1994a; Zou *et al.*, 2012).

Uma extensão maior na degradação ultrassônica de macromoléculas orgânicas, a exemplo dos polissacarídeos, é mais propícia a ocorrer em dispersões diluídas com elevadas potências ultrassônicas, pois nessas condições a probabilidade de despolimerização causada pelo cisalhamento eficiente na cadeia do polímero é maior. Esses dados indicam que a constante de taxa de degradação ultrassônica diminui com o aumento da concentração da solução (Harkal, Gogate, Pandit e Shenoy, 2006; Lorimer, Mason, Cuthbert e Brookfield, 1995; Szu, Zon, Schneerson e Robbins, 1986). Segundo Taghizadeh e Mehrdad (2003), a interpretação dessas observações é que há menos sobreposição entre as cadeias poliméricas em baixa concentração. Portanto, eles são mais suscetíveis às forças hidrodinâmicas e de cisalhamento gerados em torno das bolhas de cavitação. Com o aumento da concentração da solução, suas viscosidades aumentam e reduzem os gradientes de cisalhamento ao redor das bolhas em colapso; portanto, a taxa de degradação também diminui. Segundo Koda, Taguchi e Futamura (2011b), a clivagem das cadeias poliméricas ocorre preferencialmente centro dessa estrutura, além disso, Grönroos, Pirkonen e Ruppert (2004), afirmam que moléculas maiores são degradadas mais rapidamente.

Além disso, uma elevada proporção de água para matriz particulada, acima de um valor ótimo, prolonga a distância entre os sítios de reação presentes em sua superfície e estruturas internas, ocasionando uma redução nas taxas dos processos difusivos, além do inconveniente em se trabalhar com grandes volumes e desperdício de solvente, incorrendo em prejuízos econômicos.

3.1.3.4 Efeito da Temperatura de Extração (TE) com o Tempo Ultrassônico (TU) no teor de Extrato Seco Total (EST)

A Fig. 6A-B apresenta a relação funcional para a obtenção do EST, expressa pela interação significativa ($p < 0,05$) do TU com a TE, mantendo fixa a PN e a razão L:S em 400 W e 15 mL.g^{-1} , respectivamente.

Por meio da superfície de resposta e curva de contorno (Fig. 6A-B), foi possível discorrer acerca do impacto que a combinação das variáveis preditoras TU e TE exercem na extração de EST. Sendo ainda relevante o diagnóstico descritivo das tendências múltiplas coexistentes nas taxas de obtenção do EST existentes ao longo de toda a área compreendida pela superfície e a interdependência dessa resposta com os diferentes níveis dos fatores estudado em simbiose.

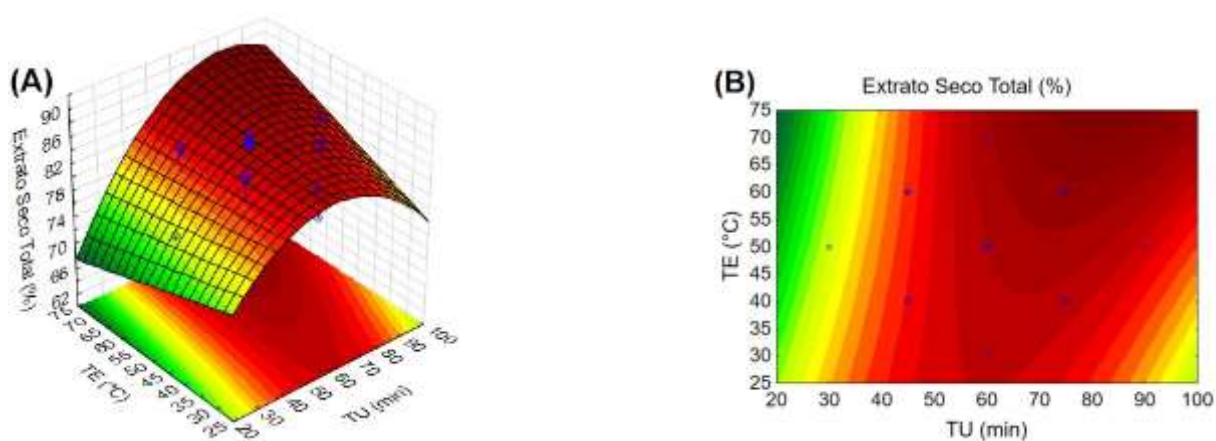


Fig. 6. Superfície de resposta para o rendimento em termo de Extrato Seco Total (EST%) na EAU do exsudato da *Anacardium occidentale* L., em função da interação significativa ($p < 0,05$) entre a Temperatura de Extração (TE) * Tempo Ultrassônico (TU) A-B: Superfície 3D e 2D para o teor de EST%.

A extensão na eficiência do processo extrativo investigado com base na interação TE* TU , em termos de EST, pode ser descrita e alcançada de dois modos. Um deles, corresponde a uma leve redução progressiva nos valores dos níveis de temperatura até o seu extremo negativo no delineamento proposto, associado ao aumento contínuo do tempo ultrassônico, até cerca de 60 min. Essas condições repercutiram positivamente nos percentuais de EST, o qual nessas condições, atingiu aproximadamente o valor máximo de 85,31%. Uma explicação plausível para esse comportamento, consiste na hipótese de que sob temperaturas amenas, é necessária uma ampliação do intervalo de tempo para que a extração dos componentes,

majoritariamente hidrofílicos, presentes no interior da parede celular da célula vegetal, ocorram por completo e dessa forma possa ser atingido o equilíbrio termodinâmico e cinético do processo difusivo. A situação inversa também pode ser aplicada, sob condições reduzidas do tempo de extração, ocorre a necessidade de aplicação da temperatura em maior magnitude, a fim de compensar o tempo reduzido e manter dessa forma a transferência mássica do interior da célula para o meio reacional em níveis elevados. Descrição semelhante foi relatada por Liu *et al.* (2021), os quais observaram que em temperaturas mais elevadas, o equilíbrio da extração foi alcançado mais rapidamente.

Outra maneira de maximizar as taxas de EST, consistiu na combinação de temperaturas de extração próximas a 60 °C e tempos ultrassônicos de 75 min. Nessas condições operacionais, foi possível alcançar um rendimento em termos de EST máximo para o processo e correspondente a 86,26%.

No entanto, foi possível constatar ainda, a ocorrência de uma redução progressiva nos percentuais de EST, quando o intervalo de tempo foi superior a 60 min, combinado com temperaturas abaixo de 50 °C. Ao se atingir o equilíbrio, condição na qual possivelmente ocorre a equalização dos potenciais químicos dos componentes de interesse dentro e fora da estrutura celular, a extensão do tempo aliada a redução da temperatura podem ter ocasionado perdas adicionais desses componentes no meio.

Apesar dessa redução no EST ter ocorrido sob o decréscimo progressivo da temperatura, contrariando a princípio o comportamento esperado, pois a incidência de temperaturas amenas tende a dificultar os processos de despolimerização de polímeros e macromoléculas com elevada massa molecular, o que favorece o rendimento do processo. No entanto, o comportamento observado foi contrário ao supracitado.

Possivelmente, esse comportamento pode ser explicado sobretudo em virtude dos efeitos degradativos ocasionados pela cavitação acústica incidente no meio durante intervalos longos de tempo, pois, conforme descrito ao longo da discussão deste estudo, temperaturas amenas contribuem para a intensificação e maior eficiência da atividade cavitacional, o que presumivelmente pode ter levado a clivagem ou degradação acentuada dos componentes extraídos na matriz vegetal.

3.1.4 Otimização da EAU pela função de desejabilidade

A otimização simultânea dos fatores operacionais (PN, TE, TU, L:S) da EAU foi realizada utilizando os modelos de segundo grau preditivos (Eq. 7 e 8) e compostos, quando possível, somente pelas estimativas dos termos significativos ($p < 0,05$), de acordo com a MSR. Dessa forma, o algoritmo de otimização simultânea foi conduzido com o objetivo de obter teores máximos de carboidratos e sólidos totais extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale* L.

Segundo De Oliveira *et al.* (2020), para cada função de desejabilidade individual, d , é proposta uma resposta específica, y , e seus valores são expressos de acordo com uma escala adimensional com intervalo numérico entre 0-1.

A Fig. 7 apresenta os perfis das desejabilidades individuais, referentes a cada uma das variáveis respostas, assim como o perfil da desejabilidade global com os valores previstos para a maximização simultânea de CT e EST. Esta última foi expressa pela combinação das médias geométricas dos valores das desejabilidades individuais. Assim, no presente estudo, a desejabilidade global, D , correspondeu a 1, sugerindo que esse valor máximo foi alcançado ao serem empregadas as condições operacionais propostas na otimização global.

Logo, de acordo com a função de desejabilidade, para o domínio experimental proposto no presente estudo, as condições operacionais que maximizarão o processo de extração dos CT e EST na matriz vegetal particulada, correspondem a potência nominal de 720 W, durante 45 minutos, a 30 °C com a razão líquido: sólido de 25 mL.g⁻¹, como pode ser visualizado na Fig. 7.

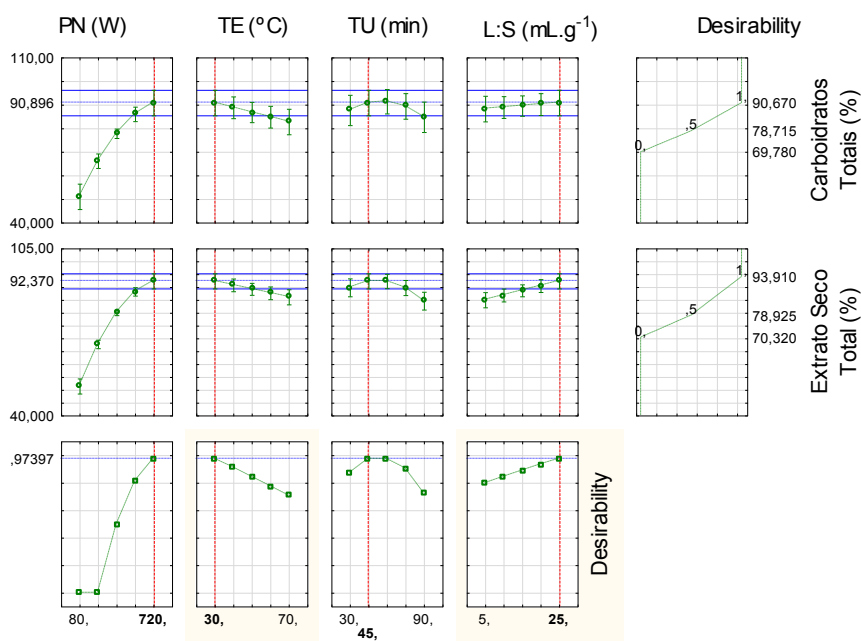


Fig. 7. Otimização simultânea usando a função de desejabilidade para maximização das respostas experimentais compostas pelos percentuais mássicos de Carboidratos Totais (CT) e Extrato Seco Total (EST). * PN (Potência Nominal, W); TE (Temperatura de Extração, °C); TU (Tempo Ultrassônico, min); L:S (Razão líquido: sólido, mL.g⁻¹).

A Tabela 4 apresenta a predição para as respostas (CT e EST) múltiplas, incluindo os valores do ajuste, o erro padrão ajustado e os intervalos de confiança e padrão a 95% de probabilidade.

Tabela 4. Predição de Múltiplas Respostas pela função de desejabilidade.

Resposta	Ajuste	EP Ajustado	IC de 95%	IP de 95%
Carboidratos totais (%)	90,67	1,99	(86,54; 94,81)	(85,95; 95,40)
Extrato seco total (%)	93,91	1,80	(90,15; 97,67)	(89,66; 98,16)

* EP: Erro padrão ajustado; IC: Intervalo de confiança a $p < 0,05$; IP: Intervalo Padrão a $p < 0,05$.

Em síntese, é possível discorrer acerca dos fenômenos físico-químicos que envolvem o processo de extração de CT e EST, utilizando uma abordagem matemática que evidencia, reforça e justifica o significado dos valores previstos pela função de desejabilidade para a otimização dos fatores preditivos que envolvem os fenômenos de transporte mássico no exsudato da *Anacardium occidentale* L. via ultrassom.

O efeito positivo e de maior magnitude para a PN a 720 W (maior intensidade no delineamento), é atribuído a produção de um número expressivo de bolhas de cavitação no solvente extrator, resultando em pressões mais intensas, as quais foram capazes de ocasionar poros ou mesmo romper a parede celular do material biológico

e promover uma taxa mais elevada da transferência de massa (Chemat *et al.*, 2017; Shivamathi *et al.*, 2019; Vinatoru, 2001), mediante a adsorção do solvente no interior da célula, o qual promoveu o incremento do coeficiente de difusão dos componentes intracelulares (Moorthy, Maran, Muneeswari, Naganyashree e Shivamathi, 2015; Tahmouzi, 2014), ao mesmo tempo, sem ocasionar a hidrólise e decomposição das cadeias polissacarídicas, sobretudo pelo efeito combinado com outros fatores, dentre os quais, a TE, o TU e a L:S, respectivamente. Comportamento semelhante na extração de polissacarídeos assistida por ultrassom, foi descrito por Wang, Liu e Hu (2014); Zheng, Li e Wang (2014).

Ao aplicar uma PN de 720 W, o tempo ultrassônico (TU) não deverá ser inferior ou superior a 45 min, dado que nessas condições foi atingido o equilíbrio dinâmico do processo, o qual envolve cinética e termodinâmica do processo. TU inferior, supostamente promoveu menores rendimentos em virtude de uma transferência de massa incompleta. Em contrapartida, o TU prolongado com uma potência elevada, pode resultar na degradação dos polissacarídeos e demais componentes essencialmente hidrofílicos presentes na matriz vegetal, com redução nos valores das respostas (PN e EST). Comportamento semelhante foi reportado por Du *et al.* (2016); Wang, Liu e Hu (2014).

Com relação a uma L:S de 25mL.g⁻¹, o valor correspondeu ao nível positivo máximo do delineamento e foi sugerido pela função desejabilidade, pois em combinação com as outras condições operacionais específicas e supracitadas, L:S de 25 mL.g⁻¹, contribui fortemente para a maximização das respostas. Segundo Xu *et al.* (2014), uma proporção maior de água em relação a matéria-prima implica em um maior gradiente de concentração entre as células do material biológico e o solvente no meio externo, o que eleva o potencial químico e aumento da força motriz para a transferência de massa de macromoléculas biológicas. Aliado a isso, uma menor concentração da matéria-prima, ocasiona uma menor viscosidade do solvente extrator, o que facilita a dissolução de mais moléculas de polissacarídeos na água (Cui *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2017; Zhao, Zhang, Dong e Liu 2015). Observou-se ainda, que a intensidade da cavitação acústica diminui com o incremento da viscosidade do meio, uma vez que a formação da cavitação exige que a pressão negativa na região de rarefação da função de onda supere as forças coesivas naturais, sendo mais

difíceis de ocorrer em meios viscosos (Chen, You, Abbasi, Fu e Liu, 2015; Gogate e Pandit, 2004; Qu, Li, Zhang, Zeng e Fu, 2016; Xu *et al.*, 2014).

A temperatura de extração também é comumente citada como um fator que exerce impacto significativo na obtenção de polissacarídeos de forma geral (Wang, Liu e Hu, 2014). Porém, no presente estudo, apenas a interação deste fator com a PN foi significativa para as respostas CT e EST. Uma explicação plausível consiste na evidência da PN ter sido a variável de maior impacto e contribuição no processo extrativo, tendo sobreposto ou anulado o efeito isolado da temperatura, a qual só teve significância quando interagindo antagonicamente com a PN. Sendo assim, uma PN elevada (720 W) impactaria de forma negativa com uma temperatura elevada, ocasionando uma provável instabilidade térmica com conseqüente hidrólise das cadeias polissacarídicas ou até mesmo atenuação da intensidade e atividade cavitacional. O que reduziria os teores de TC e o EST. Esse comportamento foi observado no presente estudo, em que o fator PN em seu nível mais elevado (720 W) foi suficientemente efetivo para promover a difusão dos polissacarídeos no meio extrator, mesmo quando a temperatura foi mantida em seu nível mais baixo, correspondente a 30°C.

Zhang, Wang, Jiao, Chen e Mao (2008) e Zhao, Kwok e Liang (2007), relatam que a pressão de vapor do solvente extrator exerce uma importante influência na ocorrência e na intensidade da cavitação acústica e que essa pressão aumenta ou diminui com o incremento ou redução da temperatura. Temperaturas elevadas, repercutem diretamente na diminuição da tensão superficial do solvente e reduz as forças de cisalhamento nas proximidades das microbolhas ocasionadas pela cavitação acústica, causando redução no impacto do colapso dessas bolhas nas paredes celulares do material biológico, o contrário ocorre em temperaturas amenas, nas quais, as bolhas implodem com força relativamente maior, o que aumenta a ruptura dos tecidos celulares durante a extração e conseqüentemente favorece positivamente o rendimento dos compostos de interesse. Esse comportamento foi observado no presente estudo.

3.1.5 Validação do Modelo Proposto

Para averiguar a adequacidade e exatidão dos modelos ajustados, foram realizados novos ensaios de extração com cinco repetições genuínas, conduzidos sob as condições propostas pela otimização via função de desejabilidade, as quais corresponderam a potência nominal do ultrassom de 720 W, durante 45 minutos, a 30 °C, com a razão solvente extrator: exsudato do cajueiro de 25 mL.g⁻¹.

Os resultados experimentais para os rendimentos médios dos carboidratos totais (CT%) e extrato seco total (EST%) foram 90,89 ± 3,96% (n = 5) e 94,38 ± 0,081% (n = 5), respectivamente. Os valores teóricos previstos pelos modelos ajustados foram CT% de 90,67% e EST% de 93,91%, o que revelou excelente correlação com os valores experimentais obtidos. O que pode ser reforçado estatisticamente pela presença desses valores dentro do intervalo de confiança a p < 0,05, proposto pela função de desejabilidade e descrito na Tabela 4, seção 3.1.4.

Desse modo, pode-se inferir que o modelo proposto e as condições operacionais reportadas pela função de desejabilidade na otimização é adequado e preditivo para a extração de CT e EST do exsudato da *Anacardium occidentale* L. Nas condições propostas, houve uma eficiência máxima extrativa, o que supostamente favoreceu o coeficiente de difusão dos componentes solúveis do exsudato em H₂O.

3.1.6 Comparação da extração assistida por ultrassom (EAU) com a Extração Convencional (EC)

O Teste T detectou diferença significativa (p < 0,05) entre as respostas obtidas pelos dois métodos de extração (assistido por ultrassom e convencional). Enquanto a EAU nas condições otimizadas forneceu valor médio para os CT de 90,89%, na EC o valor obtido foi 84,09%. Para a resposta, EST, a EAU nas condições otimizadas forneceu valor médio de 94,38%, enquanto na EC foi fornecido 91,06% de EST.

Desse modo, observa-se que a EAU aumentou cerca de 7,0% o valor dos CT e 3,31% de EST, obtidos com um tempo de extração relativamente curto, de 45 min, enquanto a EC levou 24 horas, elevando assim o custo operacional para obtenção do componente de interesse, dado ao elevado consumo energético para manter a agitação e temperatura constante (25 °C ± 2) do sistema extrator por um longo período.

4. Conclusão

A MSR via DCCR mostrou-se como um recurso estatístico eficiente na otimização das variáveis do processo de extração de CT e EST do exsudato da *Anacardium occidentale* L. assistido por ultrassom. As condições ideais para obtenção dos percentuais mássicos para as respostas na EAU, foram propostas pela função de desejabilidade, a qual correspondeu a 720 W, por 45 min, a 30 °C, com uma razão L:S de 25 mL.g⁻¹. Sob essas condições, os modelos polinomiais de segunda ordem ajustados foram validados e apresentaram valores experimentais elevados para as respostas CT e EST, os quais corresponderam a 90,89% e 94,38%, respectivamente e foram significativamente superiores aos obtidos na EC, a qual levou um tempo de extração de 24 horas. O que reafirma a maior adequacidade da EAU comparativamente a EC, dado a sua maior eficiência mássica e energética, pois a EAU leva 45 min para atingir a condição de equilíbrio cinético e termodinâmico do processo difusivo, enquanto na EC esse tempo é demasiadamente prolongado e leva cerca de 24 horas., o que impacta negativamente no maior custo financeiro para a obtenção dos compostos de interesse.

São ainda necessários estudos complementares, com enfoque na otimização do isolamento e purificação das macromoléculas de interesse tecnológico obtidas via EAU no presente estudo, para desse modo haver um protocolo experimental completo, que forneça as bases para obtenção de componentes químicos do exsudato da *Anacardium occidentale* L. com elevado rendimento e pureza, e assim possa haver um melhor aproveitamento desse recurso natural de expressivo valor tecnológico, em especial pela indústria de alimentos.

5. Referências Bibliográficas

Ali, F., Reinert, L., Lévêque, J. M., Duclaux, L., Muller, F., Saeed, S., e Shah, S. S. Effect of sonication conditions: solvent, time, temperature and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n.3, p.1002-1009, 2014.

Alzorqi, I., Singh, A., Manickam, S., e Al-Qrimli, H. F. Optimization of ultrasound assisted extraction (UAE) of β -D-glucan polysaccharides from *Ganoderma lucidum* for prospective scale-up. **Resource-Efficient Technologies**, v.3, n.1, p.46-54, 2017.

Azeez, O. S. Production of gum from cashew tree latex. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v.7, p.17-22, 2005.

Anderson, C. T., e Kieber, J. J. Dynamic construction, perception, and remodeling of plant cell walls. **Annual Review of Plant Biology**, v.71, n.1, 2020.

Auret, J. G., Damm, O. F. R. A., Wright, G. J., e Robinson, F. P. A. Cavitation erosion of copper and aluminium in water at elevated temperature. **Tribology international**, v. 26, n.6, p.421-429, 1993.

Arruda, J. B. F.; Botelho, B. D.; Carvalho, T. C. Diagnóstico da cadeia produtiva da cajucultura: um estudo de caso. In: **XXXI Encontro Nacional De Engenharia de Produção**. Belo Horizonte, MG, Brasil, 04 a 07 de outubro de 2011.

Basedow, A. M., e Ebert, K. H. Effects of mechanical stress on the reactivity of polymers: activation of acid hydrolysis of dextran by ultrasound. **Polymer Bulletin**, v.1, n.4, p.299-306, 1979.

Bogdanov, M. G., e Svinjarov, I. Ionic liquid-supported solid-liquid extraction of bioactive alkaloids. II. Kinetics, modeling and mechanism of glaucine extraction from *Glaucium flavum* Cr. (Papaveraceae). **Separation and Purification Technology**, v.103, p.279-288, 2013.

Brandão, M. D. S., Jesus, J. R., de Araújo, A. R., de Carvalho, J. G., Peixoto, M., Plácido, A., Eaton, P., Barros, R. M., Kuckelhaus, S. A. S., Lima, F. C. D. A., Batagin-Net, A., da Silva, D. A., Leite, J. R. S. A. e Montagna, E. Acetylated cashew-gum-based silver nanoparticles for the development of latent fingerprints on porous surfaces. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.14, p.100383, 2020.

Brotchie, A., Grieser, F., e Ashokkumar, M. Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation. **Physical review letters**, v.102, n.8, p.084302, 2009.

Cao, C., Huang, Q., Zhang, B., Li, C., e Fu, X. characterization and in vitro hypoglycemic activities of polysaccharides from *Sargassum pallidum* by microwave-assisted aqueous two-phase extraction. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.109, p.357-368, 2018.

Carpita, N. C., e Gibeaut, D. M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, v.3, n.1, p.1-30, 1993.

Chang, C. Y., Tsai, Y. R., e Chang, W. H. Models for the interactions between pectin molecules and other cell-wall constituents in vegetable tissues. **Food Chemistry**, v.48, n.2, p.145-157, 1993.

Chanioti, S., Liadakis, G., e Tzia, C. Solid-liquid extraction. **Food Engineering Handbook: Food Process Engineering**, v.2, p.247-280, 2014.

Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., e Abert-Vian, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics sonochemistry**, v.34, p.540-560, 2017.

Chen, X., Jia, X., Yang, S., Zhang, G., Li, A., Du, P., Liu, L., e Li, C. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of flavonoids, polysaccharides, and eleutherosides from

Acanthopanax senticosus using response surface methodology in development of health wine. **LWT**, v. 165, p.113725, 2022.

Chilev, C., Koleva, V., e Simeonov, E. A new empirical model for calculation the effective diffusion coefficient for solid–liquid extraction from plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, n.15, p.6288-6296, 2014.

Dashnau, J. L., Sharp, K. A., e Vanderkooi, J. M. Carbohydrate intramolecular hydrogen bonding cooperativity and its effect on water structure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.50, p.24152-24159, 2005.

de Oliveira, T. V., de Freitas, P. A. V., Pola, C. C., da Silva, J. O. R., Diaz, L. D. A., Ferreira, S. O., e de FF Soares, N. Development and optimization of antimicrobial active films produced with a reinforced and compatibilized biodegradable polymers. **Food Packaging and Shelf Life**, v.24, p.100459, 2020.

Desai, V., Shenoy, M. A., e Gogate, P. R. Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v.140, n. 1-3, p.483-487, 2008.

Dezhkunov, N. V. Multibubble sonoluminescence intensity dependence on liquid temperature at different ultrasound intensities. **Ultrasonics sonochemistry**, v.9, n. 2, p.103-106, 2002.

de Brito, E. S.; Silva, E. de O.; Rodrigues, S. Caju—*Anacardium occidentale*. **Exotic Fruits**, p.85-89, 2018.

de Britto, D., de Rizzo, J. S., Assis, O. B. Effect of Carboxymethylcellulose and Plasticizer Concentration on Wetting and Mechanical Properties of Cashew Tree Gum–Based Films. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v.17, n.4, p.302-311, 2012.

de Paula, R. C., Heatley, F., e Budd, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v.45, n.1, p.27-35, 1998.

Dutta, Binay K. Mass Transfer and separation processes. **Eastern economy edition**, PHI learning private ltd, New Delhi, 2009.

D'hondt, E., Martin-Juarez, J., Bolado, S., Kasperoviciene, J., Koreiviene, J., Sulcius, S., Elst, K., e Bastiaens, L. Cell disruption technologies. In: **Microalgae-based biofuels and bioproducts** (pp. 133-154). Woodhead Publishing, 2017.

Dong, X. D., Liu, Y. N., Yu, S. S., Ji, H. Y., Feng, Y. Y., Liu, A., e Yu, J. Extraction, optimization, and biological activities of a low molecular weight polysaccharide from *Platycodon grandiflorus*. **Industrial Crops and Products**, v.165, p.113427, 2021.

Dzah, C. S., Duan, Y., Zhang, H., Wen, C., Zhang, J., Chen, G., e Ma, H. The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review. **Food Bioscience**, v. 35, p. 100547, 2020.

Franco, D., Sineiro, J., Pinelo, M., e Núñez, M. J. Ethanol extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, v.79, n.1, p.150-157, 2007.

Gabaldón-Leyva, C. A., Quintero-Ramos, A., Barnard, J., Balandrán-Quintana, R. R., Talamás-Abbud, R., e Jiménez-Castro, J. Effect of ultrasound on the mass transfer and physical changes in brine bell pepper at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.81, n.2, p.374-379, 2007.

Gaffney, J., e Marley, N. **General chemistry for engineers**. Elsevier. págs. 289 – 417, 2018.

Grönroos, A., Pirkonen, P., e Ruppert, O. Ultrasonic depolymerization of aqueous carboxymethylcellulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.11, n.1, p.9-12, 2004.

Grosjean, V., Julcour, C., Louisnard, O., e Barthe, L. Axial acoustic field along a solid-liquid fluidized bed under power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.56, p.274-283, 2019.

Guo, X., Liu, S., Wang, Z., e Zhang, G. Ultrasonic-assisted extraction of polysaccharide from *Dendrobium officinale*: Kinetics, thermodynamics and optimization. **Biochemical Engineering Journal**, v.177, p.108227, 2022a.

Guo, L., Kong, N., Zhang, X., e Ma, H. Multimode ultrasonic extraction of polysaccharides from maca (*Lepidium meyenii*): Optimization, purification, and in vitro immunoregulatory activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.88, p.106062, 2022b.

Golbargi, F., Gharibzahedi, S. M. T., Zoghi, A., Mohammadi, M., e Hashemifesharaki, R. Microwave-assisted extraction of arabinan-rich pectic polysaccharides from melon peels: optimization, purification, bioactivity, and techno-functionality. **Carbohydrate Polymers**, v.256, p.117522, 2021.

Haosheng, C., Jiadao, W., e Darong, C. Cavitation damages on solid surfaces in suspensions containing spherical and irregular microparticles. **Wear**, v. 266, n.1-2, p.345-348, 2009.

Harkal, U. D., Gogate, P. R., Pandit, A. B., e Shenoy, M. A. Ultrasonic degradation of poly (vinyl alcohol) in aqueous solution. **Ultrasonics sonochemistry**, v.13, n.5, p.423-428, 2006.

Hadidi, M., Amoli, P. I., Jelyani, A. Z., Hasiri, Z., Rouhafza, A., Ibarz, A., Khaksar, F. B., e Tabrizi, S. T. Polysaccharides from pineapple core as a canning by-product: Extraction optimization, chemical structure, antioxidant and functional properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.163, p.2357-2364, 2020.

Hatakeyama, H., e Hatakeyama, T. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica acta**, v.308, n.1-2, p.3-22, 1998.

Herodež, Š. S., Hadolin, M., Škerget, M., e Knez, Ž. Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. **Food chemistry**, v.80, n.2, p.275-282, 2003.

Jayawardena, B., Pandithavidana, D. R., e Sameera, W. M. C. Polysaccharides in solution: experimental and computational studies. In **Solubility of Polysaccharides**, (pp. 683-789). IntechOpen, 2017.

Joardder, M. U., Kumar, C., e Karim, M. A. Food structure: Its formation and relationships with other properties. **Critical reviews in food science and nutrition**, v.57, n.6, p.1190-1205, 2017.

Joanna, K., Michał, P., e Anna, P. Osmotic Properties of Polysaccharides Solutions. In *Solubility of Polysaccharides*. IntechOpen. of water-soluble polymers. **Polymer**, v.35, n.1, p.30-33, 2017.

Khavari, M., Priyadarshi, A., Hurrell, A., Pericleous, K., Eskin, D., e Tzanakis, I. Characterization of shock waves in power ultrasound. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 915, 2021.

Khan, M. I. H., Kumar, C., Joardder, M. U. H., e Karim, M. A. Determination of appropriate effective diffusivity for different food materials. **Drying Technology**, v.35, n.3, p.335-346, 2016.

Kim, D. Y., Vijayan, D., Praveenkumar, R., Han, J. I., Lee, K., Park, J. Y., Chang, W-S., Lee, J. S., e Oh, Y. K. Cell-wall disruption and lipid/astaxanthin extraction from microalgae: Chlorella and Haematococcus. **Bioresource technology**, v.199, p.300-310, 2016.

Koda, S., Mori, H., Matsumoto, K., e Nomura, H. Ultrasonic degradation of water-soluble polymers. **Polymer**, v. 35, n.1, p.30-33, 1994a.

Koda, S., Taguchi, K., e Futamura, K. Effects of frequency and a radical scavenger on ultrasonic degradation of water-soluble polymers. **Ultrasonics sonochemistry**, v.18, n.1, p.276-281, 2011b.

Lee, S. Y., Cho, J. M., Chang, Y. K., e Oh, Y. K. Cell disruption and lipid extraction for microalgal biorefineries: A review. **Bioresource technology**, v.244, p.1317-1328, 2017.

Lee, J. Importance of sonication and solution conditions on the acoustic cavitation activity. **Handbook of ultrasonics and sonochemistry**, p.137-175, 2016.

Leckband, D., e Israelachvili, J. Forças intermoleculares na biologia. **Revisões trimestrais de biofísica**, v.34, n.2, p.105-267, 2001.

Lebon, G. B., Tzanakis, I., Pericleous, K., e Eskin, D. Experimental and numerical investigation of acoustic pressures in different liquids. **Ultrasonics sonochemistry**, v.42, p.411-421, 2018.

Li, H., Pordesimo, L., e Weiss, J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. **Food research international**, v. 37, n.7, p.731-738, 2004.

Li, Y. Study on the Properties of Water Molecule at Different Temperatures. In **Journal of Physics: Conference Series** (v. 2206, n.1, p. 012031). IOP Publishing, 2022.

Lima, R. Da S. N., Lima, J. R., De Salis, C. R., e Moreira, R. de A. Cashew-tree (*Anacardium occidentale* L.) exudate gum: a novel bioligand tool. **Biotechnology and applied biochemistry**, v.35, n.1, p.45-53, 2002.

Liu, P., Wang, X., Zhang, H., Zhang, H., Zhao, M., e Ding, S. Kinetic studies of internal boiling extraction and other two extraction techniques for polysaccharides from Cortex periplocae. **Industrial Crops and Products**, v.167, p.113554, 2021.

Li, H. T., Chen, S. Q., Bui, A. T., Xu, B., e Dhital, S. Natural 'capsule' in food plants: Cell wall porosity controls starch digestion and fermentation. **Food Hydrocolloids**, v.117, p.106657, 2021.

Lorimer, J. P., Mason, T. J., Cuthbert, T. C., e Brookfield, E. A. Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.2, n.1, p.S55-S57, 1995.

Luche, J. L. **organic sonochemistry**. Plenum Press, New York, 1998.

Mason, T. J., e Lorimer, J. P. **An introduction to sonochemistry**. *Endeavour*, v.13, n.3, p.123-128, 1989.

Maran, J. P., Mekala, V., e Manikandan, S. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polysaccharide from. *Cucurbita moschata*. **Carbohydrate polymers**, v.92, n.2, p.2018-2026, 2013.

Melo, A. M. A., Oliveira, M. R. F., Furtado, R. F., de Fatima Borges, M., Biswas, A., Cheng, H. N., e Alves, C. R. Preparation and characterization of carboxymethyl cashew gum grafted with immobilized antibody for potential biosensor application. **Carbohydrate polymers**, v.228, p.115408, 2020.

Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., e Guemini, M. Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles—theoretical study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.20, n.3, p.815-819, 2013.

Mohod, A. V., e Gogate, P. R. Ultrasonic degradation of polymers: Effect of operating parameters and intensification using additives for carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA). **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, n.3, p.727-734, 2011.

Montgomery, D. C. **Desing and analysis of experiments**. *Jonh Wiley & Sons. Quinta edición*. New York, 2001.

Moraes, R. R., de Oliveira Farias, E. A., Carvalho, C. L., Cantanhêde, W., e Eiras, C. Development of cashew gum-based bionanocomposite as a platform for electrochemical trials. **International journal of biological macromolecules**, v.153, p.118-127, 2020.

Morton, J. A., Eskin, D. G., Grobert, N., Mi, J., Porfyrakis, K., Prentice, P., e Tzanakis, I. Effect of temperature and acoustic pressure during ultrasound liquid-phase processing of graphite in water. **JOM**, v.73, n.12, p.3745-3752, 2021.

Moschovi, A. M., Dracopoulos, V., e Nikolakis, V. Inter-and intramolecular interactions in imidazolium protic ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.118, n.29, p. 8673-8683, 2014.

Mulay, A., e Rathod, V. K. Ultrasound-assisted synthesis of ethyl hexanoate using heterogeneous catalyst: Optimization using Box-Behnken design. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n.8, p.100573, 2022.

Myers, R. H., Montgomery, D. C., e Anderson-Cook, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. John Wiley e Sons. (4th ed.), Wiley, New York, 2016.

Naka, T., Martin, D. K., Soumaila, D., Simplicio, G. T., e Patrice, K. L. Some physico-chemical properties of cashew gum from cashew exudates and its use as clarifying agent of juice from cashew apple. **Agriculture and Biology Journal of North America**, v. 7, n.2, p.107-115, 2016.

Niemczewski, B. Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. **Ultrasonics sonochemistry**, v.14, n.1, p.13-18, 2007.

Nguyen, T. T., Asakura, Y., Koda, S., e Yasuda, K. Dependence of cavitation, chemical effect, and mechanical effect thresholds on ultrasonic frequency. **Ultrasonics sonochemistry**, v.39, p.301-306, 2017.

Niemczewski, B. Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. **Ultrasonics sonochemistry**, v.14, n.1, p.13-18, 2007.

Peregrine, DH. A Bolha Acústica. Por TG Leighton. Academic Press, 1994. 613 pp. £ 95. ISBN 0-12-441920-8. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 272, p. 407-408, 1994.

Perez, E. E., Carelli, A. A., e Crapiste, G. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v.105, n.1, p.180-185, 2011.

Plesset, M. S. Temperature effects in cavitation damage. **Journal of Basic Engineering**, v. 94, n.3, p.559-563, 1972.

Rakotondramasy-Rabesiaka, L., Havet, J. L., Porte, C., e Fauduet, H. Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L.—Kinetic modelling of influential parameters. **Industrial crops and products**, v. 29, n.2-3, p.516-523, 2009.

Rajini, P. S. Cashew Nut (*Anacardium occidentale* L.) Skin extract as a free radical scavenger. **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention**. Academic Press, p.301-308, 2011.

Serrano, L. A. L., Pessoa, P. F. A. de Paula. **Sistema de produção do caju**. *Embrapa Agroindústria Tropical-Sistema de Produção* (INFOTECA-E), 2016.

Shima, A., Tomita, Y., e Ohno, T. **Temperature effects on single bubble collapse and induced impulsive pressure**, v. 110, n. 2, p. 194-199, 1988.

Shanei, A., e Shanei, M. M. Effect of gold nanoparticle size on acoustic cavitation using chemical dosimetry method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 45-50, 2017a.

Shanei, A., Akbari-Zadeh, H., Attaran, N., Salamat, M. R., e Baradaran-Ghahfarokhi, M. Effect of targeted gold nanoparticles size on acoustic cavitation: An in vitro study on melanoma cells. **Ultrasonics**, v.102, p.106061, 2020b.

Shah, Y. T., Pandit, A. B., e Moholkar, V. S. **Cavitation reaction engineering**. **Springer Science & Business Media**, 1999.

Sila, D. N., Van Buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., de Roeck, A., Van Loey, A., e Hendrickx, M. Pectins in processed fruits and vegetables: Part II—Structure-function

relationships. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.8, n.2, p.86-104, 2009.

Stirk, W. A., Bálint, P., Vambe, M., Lovász, C., Molnár, Z., van Staden, J., e Ördög, V. Effect of cell disruption methods on the extraction of bioactive metabolites from microalgal biomass. **Journal of Biotechnology**, v.307, p.35-43, 2020.

Speight, J. G. Thermodynamics of water. **Natural Water Remediation**, p.131–163, 2020.

Szu, S. C., Zon, G., Schneerson, R., e Robbins, J. B. Ultrasonic irradiation of bacterial polysaccharides. Characterization of the depolymerized products and some applications of the process. **Carbohydrate research**, v.152, p.7-20, 1986.

Taghizadeh, M. T., e Mehrdad, A. Calculation of the rate constant for the ultrasonic degradation of aqueous solutions of polyvinyl alcohol by viscometry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.10, n.6, p.309-313, 2003.

Torquato, D.S.; Ferreira, M.L.; Sa, G.C.; Brito, E.S.; Pinto, G.A.S.; Azevedo, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology e Biotecnology**, v. 20, p. 505-507, 2004.

Tuziuti, T., Yasui, K., Sivakumar, M., Iida, Y., e Miyoshi, N. Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n.21, p.4869-4872, 2005.

Tzanakis, I., Hodnett, M., Lebon, G. S. B., Dezhkunov, N., e Eskin, D. G. Calibration and performance assessment of an innovative high-temperature cavitometer. **Sensors and Actuators A: Physical**, v.240, p.57-69, 2016a.

Tzanakis, I., Lebon, G. S. B., Eskin, D. G., e Pericleous, K. A. Characterizing the cavitation development and acoustic spectrum in various liquids. **Ultrasonics sonochemistry**, v.34, p.651-662, 2017b.

Thompson, L. H., e Doraiswamy, L. K. Sonochemistry: science and engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n.4, p.1215-1249, 1999.

Van Iersel, M. M. **Sensible sonochemistry**, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology. *Technische Universiteit Eindhoven*, 2008.

Wang, K., Guo, J., Cheng, J., Zhao, X., Ma, B., Yang, X., e Shao, H. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharide from spent *Lentinus edodes* substrate: Process optimization, precipitation, structural characterization and antioxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 191, p.1038-1045, 2021.

Wang, Y., Liu, Y., e Hu, Y. (2014). Optimization of polysaccharides extraction from *Trametes robiniophila* and its antioxidant activities. **Carbohydrate Polymers**, 111, 324-332.

Wang, K., Li, M., Wen, X., Chen, X., He, Z., e Ni, Y. Optimization of ultrasound-assisted extraction of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) polysaccharides based on response surface methodology and antioxidant activity. **International journal of biological macromolecules**, v.114, p.1056-1063, 2018.

Yasui, K. Effect of liquid temperature on sonoluminescence. **Physical Review E**, v.64, n.1, p.016310, 2001.

Zheng, Q., Ren, D., Yang, N., e Yang, X. Optimization for ultrasound-assisted extraction of polysaccharides with chemical composition and antioxidant activity from the *Artemisia sphaerocephala* Krasch seeds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.91, p.856-866, 2016.

Zhu, C. P., Zhai, X. C., Li, L. Q., Wu, X. X., e Li, B. Response surface optimization of ultrasound-assisted polysaccharides extraction from pomegranate peel. **Food Chemistry**, v.177, p.139-146, 2015.

Zhu, A. Kinetics and thermodynamics of water extraction of foxtail millet polysaccharides. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, 2022.

Zijlstra, A., Rivas, D. F., Gardeniers, H. J., Versluis, M., e Lohse, D. Enhancing acoustic cavitation using artificial crevice bubbles. **Ultrasonics**, v.56, p.512-523, 2015.

Zou, Q. S., Pu, Y. Y., Li, S. X., Wang, Q., Wang, X., e Chen, S. Ultrasonic degradation of dextran in aqueous solution. In **Advanced Materials Research**, v. 396, p.1624-1627, 2012.

CAPÍTULO III

Extrato aquoso assistido por ultrassom e método convencional do exsudato de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.): PARTE 2: Análise comparativa da caracterização estrutural, molecular e microscópica

Resumo

Os tecidos dos exsudatos vegetais são constituídos por estruturas celulares, a exemplo da parede celular, rica em macromoléculas de elevado valor biológico e técnico-funcional, como os carboidratos, com propriedades físico-químicas de interesse para os diversos setores da economia. Nesse contexto, a matriz vegetal conhecida como “exsudato do cajueiro” (*Anacardium occidentale* L.) tem sido sistematicamente descrita como uma fonte potencial de obtenção dessas biomacromoléculas. Assim, este estudo tem como objetivo, avaliar o efeito da extração assistida por ultrassom (EAU) sob condições otimizadas, proposta em uma pesquisa anterior, na composição química, estrutural, propriedades físico-químicas e microestrutura do extrato aquoso rico em carboidratos totais do exsudato da *Anacardium occidentale* L. e comparar ainda com o extrato obtido por extração convencional (EC). Foram realizadas as análises da composição monossacarídica, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-x, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura. As análises de caracterização físico-química, estruturais, morfológicas e térmicas revelaram semelhanças praticamente indistinguíveis entre o extrato obtido pela EAU otimizada e EC. Podendo inferir que a EAU manteve a integridade estrutural e química dos componentes majoritários, descritos por carboidratos totais, presentes no extrato, podendo assim ser utilizada amplamente nas condições operacionais descritas anteriormente, para a obtenção dessas biomacromoléculas.

Palavras-chave: *Anacardium occidentale* L; biomacromoléculas; caracterização; extração assistida por ultrassom; exsudato.

1. Introdução

As paredes celulares vegetais são estruturas supramoleculares complexas e dinâmicas, compostas essencialmente por macromoléculas biológicas, como polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos. Essas estruturas atuam no controle da estabilidade biológica e biomecânica, nas relações hídricas e funcionais que regulam o crescimento da planta (Anderson e Kieber, 2020; Carpita e Gilbeaut, 1993; Sila *et al.*, 2009).

Dentre as classes de macromoléculas supracitadas, os polissacarídeos apresentam destaque notório e têm despertado o interesse crescente de pesquisadores e diversos setores da economia, a exemplo da indústria alimentícia e farmacêutica, sobretudo em virtude da sua atoxicidade, biodisponibilidade, versatilidade, atividade biológica, biodegradabilidade (Gong *et al.*, 2022; Vázquez-González *et al.*, 2021).

Nesse contexto, os polissacarídeos extraídos do exsudato da *Anacardium occidentale* L, vem se destacando como uma biomacromolécula com propriedades tecno-funcionais aplicáveis e potenciais, dentre as quais destacam-se a sua utilização como nanopartículas (Araruna *et al.*, 2020; Brandão *et al.*, 2020; da Silva, Feitosa, Paula e de Paula, 2009; Richter *et al.*, 2020) e micropartículas (de Oliveira *et al.*, 2020) carreadoras de compostos bioativos (de Oliveira *et al.*, 2020; de Souza *et al.*, 2020), fármacos (Oliveira *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2021) e antimicrobianos (Araruna *et al.*, 2020), assim como matriz em biossensores para a detecção de bactérias (Melo *et al.*, 2020). Na área médica tem apresentado ainda atividade antitumoral (Barros *et al.*, 2020), antidiarreica (Araújo *et al.*, 2015), antiinflamatória (Schirato *et al.*, 2006) e potencial terapêutico em doenças esofágicas (Nicolau *et al.*, 2019). Na engenharia de tecidos, tem sido proposto a sua aplicação na produção de biomateriais (Ferreira *et al.*, 2021). Em alimentos, como constituinte em blends poliméricas biodegradáveis (Moreira *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020), estabilizante (Cardial *et al.*, 2019) e emulsificante (Porto e Cristianini, 2014) natural.

Essa biomacromolécula é classificada quimicamente como heteropolissacarídeo natural, complexo, ácido, ramificado e hidrossolúvel, que apresenta com fonte de obtenção, o exsudato da espécie arbórea denominada “cajueiro” (*Anacardium occidentale* L). Apresenta como denominação bioquímica é arabinogalactana, constituída por uma cadeia principal de β -galactose-(1 \rightarrow 3), com ramificações de β -

galactose (1→6), ligadas a cadeias laterais curtas de arabinose (1→2), além de ramnose, manose, glicose, ácido glucurônico, ácido 4-O-metilglucurônico e xilose como resíduos terminais (Anderson e Bell, 1975; Campos *et al.*, 2012; de Paula, Heatley e Budd, 1998; Menestrina, Iacomini, Jones e Gorin, 1998; Mothé e Correia, 2002; Torquato *et al.*, 2004).

No entanto, existe uma escassez de estudos que proponham novos protocolos experimentais para o melhor aproveitamento desse recurso natural, baseado em tecnologias emergentes que ofereçam um produto com menores custos operacionais, maiores rendimentos e que mantenham as características e composição físico-química e atividade biológica típica dessas macromoléculas.

Assim, este estudo surge como uma abordagem complementar e faz parte de uma pesquisa sistemática e ampla no desenvolvimento analítico de uma nova metodologia proposta para a obtenção dessas macromoléculas de interesse tecnológico. Desse modo, o objetivo central desta pesquisa consistiu na análise comparativa dos extratos aquosos do exsudato da (*Anacardium occidentale* L) obtidos sob condições otimizadas da extração assistida por ultrassom (EAU) investigada em um estudo anterior a este e da extração convencional (EC) amplamente divulgada na literatura, avaliando o efeito de cada método na composição molecular, elucidação estrutural e caracterização físico-química, complementando ao máximo as informações necessárias para um conhecimento amplo das macromoléculas estudadas.

2. Material e Métodos

2.1. Matéria-prima

O exsudato bruto do *Anacardium occidentale* L. foi coletado no período de julho/2018 a janeiro/2019, no município de Itapicuru (coordenadas: Latitude. 11°15'26,29" sul; Longitude. 38°11'10,27" oeste), Bahia, Brasil, acondicionado em embalagens de polietileno-nylon e levado em transporte aéreo até o Laboratório de Embalagem da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, onde foi mantido a 25 ± 2°C até o momento do uso.

2.2. Reagentes Químicos

Todos os reagentes químicos utilizados neste estudo eram de grau analítico. As dispersões e soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade de 18.2 MΩ.cm a 25°C ± 2) em sistema Milli-Q Plus da Millipore (Bedford, MA, EUA).

2.3. Pré-tratamento do Exsudato da *Anacardium occidentale* L.

O exsudato da *Anacardium occidentale* L. foi previamente moído e classificado granulometricamente (fração utilizada de 48 mesh) de acordo com a metodologia descrita pelos autores deste estudo, em pesquisa precedente a essa, com a matriz vegetal supracitada.

2.4. Obtenção dos Extratos Aquosos da *Anacardium occidentale* L.

2.4.1 Extração Assistida por Ultrassom (EAU)

A obtenção do extrato aquoso assistido por ultrassom ((Transsonic TI-H10, Elma, Alemanha) da *Anacardium occidentale* L. foi realizada com as condições operacionais otimizadas e propostas em estudo anterior a este, as quais corresponderam a 720 W, por 45 min, a 30 ± 2°C, com a razão água: exsudato de 25 mL.g⁻¹, respectivamente.

Ao término do processo de extração, as suspensões foram centrifugadas (10.000 rpm a 10 ± 2°C por 10 min), o sobrenadante foi recolhido e o precipitado submetido a uma lavagem adicional com água desionizada, seguida por centrifugação adicional. Os sobrenadantes foram combinados e liofilizados (FreeZone 2.5 benchtop, Labconco, Canadá) a -51 ± 2°C com pressão de vácuo de 0.18 mBar durante 3 dias.

2.4.2 Extração Convencional (EC)

Para fins comparativos, foi realizada a extração em meio aquoso dos sólidos totais da *Anacardium occidentale* L. de acordo com a metodologia usualmente reportada na literatura científica por Rodrigues, Paula e Costa (1993) com pequenas modificações. 4,0 g do exsudato moído (granulometria ≤ 48 mesh) foi dispersado em 100 mL de água desionizada e mantido a 25 ± 2°C durante 24 horas sob agitação magnética a 1.440 rpm. Transcorrido o tempo de extração, as suspensões foram centrifugadas e liofilizadas em condições idênticas ao processo descrito no item 2.4.1.

2.5. Métodos Analíticos

As análises de caracterização dos extratos aquosos da *Anacardium occidentale* L. foram realizadas no exsudato particulado e nos extratos liofilizados obtidos por 2 métodos diferentes, EAU na condição otimizada e por EC, em estudo realizado anteriormente por estes autores. É importante salientar que no estudo anterior e complementar a este, os extratos liofilizados foram quantificados percentualmente quanto a composição de carboidratos totais, que apresentou valores médios de 90,89% para o extrato obtido via EAU e 84,09% na EC. Logo, os extratos caracterizados nesta seção do estudo, são constituídos majoritariamente por macromoléculas de carboidratos totais e podem assim ter a descrição das análises associadas essencialmente, a presença típica dessa classe de compostos.

2.5.1. Análise da Composição de Monossacarídeos

Os monossacarídeos foram identificados e quantificados em Laboratório Externo, acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (nº acreditação CRL 1100), localizado em Valinhos-SP-Brasil. A metodologia analítica foi realizada de acordo como protocolo experimental descrito por Thompson (1990).

2.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

Os grupos funcionais e as interações intermoleculares dos constituintes orgânicos das amostras estudadas, foram identificados por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Varian 660-IR (Agilent, Santa Clara, Califórnia, EUA) equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR) (GladiATR) com cristal de diamante, em uma amplitude de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} para cada espectro. Cada amostra foi distribuída de maneira uniforme sobre a superfície do cristal de leitura do acessório (ATR) e em seguida prensada pelo dispositivo do equipamento. As análises foram conduzidas no Departamento de química da Universidade Federal de Viçosa/MG/Brasil. Os espectros foram analisados com auxílio do software Origin, versão 2020.

2.5.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas a 25 °C, com auxílio de um difratômetro PANalytical, (modelo X'Pert PRO, Almelo, Holanda), operando com radiação de Co ($K\alpha \lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas das amostras analisadas, foram obtidos a um intervalo de difração angular variando de 10° a 100° (2θ) com velocidade de varredura de 2° min⁻¹ (Saeidy *et al.*, 2018). A análise foi realizada no Laboratório de DRX do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, Brasil.

2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura e morfologia superficial das amostras do EXC em pó e dos extratos de PBEXC foram evidenciadas visualmente com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (Modelo TM3000, Hitachi High-Tech) com magnificações de 50 a 300x, sob condições de baixo vácuo e tensão de aceleração de elétrons no modo automático. As amostras foram distribuídas em *stub* contendo fita dupla face de carbono.

2.5.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada em analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H, Shimadzu, Kyoto, Japão) com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica e o perfil de decomposição, volatilização e evaporação das amostras analisadas. Aproximadamente 4 mg de cada amostra foi aquecida a uma faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C com uma taxa de aquecimento crescente de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio (50 cm³.min⁻¹). Os resultados foram avaliados descritivamente por meio de curvas termogravimétricas.

2.5.6. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi determinado por DSC, utilizando um calorímetro DSC 60 (Shimadzu, Kyoto, Japão). Cada amostra (aproximadamente 2,00 mg) foi acondicionada em painéis de alumínio hermeticamente seladas e submetidas a um fluxo de calor de 30 a 500 °C com uma taxa de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão constante de 30 cm³.min⁻¹. Os eventos térmicos foram analisados por meio das curvas calorimétricas, as quais esboçaram a relação da energia em função da temperatura intrínseca a cada evento.

2.6. Análise Estatística

As análises quantitativas, composição monossacarídica, atividade antioxidante *in vitro* e teor de compostos fenólicos totais, do exsudato da *Anacardium occidentale* L. e das amostras obtidas pelos dois métodos de extração (EAU e EC), foram realizadas com três repetições genuínas conduzidas em triplicata. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) pelo teste F de Fisher ($p < 0,05$) e as médias das amostras foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), com o auxílio do Software Statistica, versão 14.0 (Statsoft Copyright, Inc.) e expressos como média \pm desvio padrão.

A análise descritiva foi utilizada para avaliação dos resultados da espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, das microscopias eletrônica de varredura, difração de raios-x, termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória.

Os gráficos das análises descritivas e atividade antioxidante *in vitro*, foram plotados com o auxílio do Software Origin, versão 2020 (OriginLab, Massachusetts, EUA).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização

Todas as análises de caracterização foram realizadas no exsudato e nos extratos da *A. occidentale* L., obtidos por dois métodos diferentes, EAU e EC.

3.1.2 Composição Monossacarídica

A composição quantitativa média dos monossacarídeos presentes no exsudato e nos extratos da *A. occidentale* L. obtidos pela EC e EAU, encontra-se sumarizado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição monossacarídica em base seca (b.s.), do exsudato da *Anacardium occidentale* L. e dos extratos obtidos pela EAU e EC.

Monossacarídeo	Exsudato (%)	Extrato EC (%)	Extrato EAU (%)
Arabinose	4,03 ^a	2,72 ^c	3,27 ^b
Fucose	0,39 ^b	0,41 ^a	0,35 ^c
Galactose	55,32 ^b	55,55 ^a	54,52 ^c
Glicose	8,98 ^b	7,19 ^c	9,41 ^a
Manose*	ND	ND	ND
Ramnose	4,16 ^c	4,39 ^a	4,32 ^b
Xilose*	ND	ND	ND

* ND: Não detectado.

** Valores médios (n = 2) seguidos com letras minúsculas diferentes em uma mesma linha apresentam diferença estatisticamente significativa entre as amostras ao nível de 0,05% de significância pelo teste de Tukey.

A galactose foi o monossacarídeo majoritário dentre as frações analisadas para todas as amostras, o que confirma o perfil esperado, pois essa fração monossacarídica é descrita na literatura (Anderson e Bell, 1975) como o constituinte da cadeia principal dos polissacarídeos obtidos no processo extrativo com o exsudato da *A. occidentale* L. e a esse monossacarídeo é atribuída à fração majoritária dentre as demais frações glicídicas constituintes. Foi identificado ainda a presença da glicose, da ramnose, da arabinose e da fucose, respectivamente. Em todas as amostras analisadas, não foi detectada frações de manose e xilose.

Perfil quantitativo e qualitativo semelhante para frações monossacarídicas foi reportado concomitantemente por de Paula, Heatle e Budd (1998), Araújo *et al.* (2012), Mothé e Freitas (2013) para os extratos obtidos do exsudato da *A. occidentale* L. de origem Brasileira. Porém, perfil qualitativo diferente para essa biomacromolécula, foi demonstrado por de Pinto, Martinez, Mendoza, Ocando e Rivas (1995), Anderson, Bell e Millar (1974) e Anderson e Bell (1975). Esses pesquisadores identificaram também a presença de manose e xilose nessas biomacromoléculas de origem venezuelana e indiana. Menestrina, Iacomini, Jones e Gorin (1998) descreveram ainda a presença de manose nos extratos polissacarídicos da *A. occidentale* L. brasileira.

Um explicação plausível para isso, consiste no fato da síntese do exsudato ocorrer em todas as partes da árvore e a sua composição em termos qualitativos e quantitativos correlaciona-se diretamente com a maturidade da planta, origem (Costa, Rodrigues e de Paula, 1996; Azeez, 2005; Porto, Augusto, Terekhov, Hamaker, e Cristianini, 2015), tempo de exsudação e condições edafoclimáticas (Silva, Santiago, Purcena e Fernandes, 2010; kumar, Moin, Ahmed e Shivakumar, 2012), levando a variações fenotípicas (Araújo *et al.*, 2012), as quais repercutem diretamente na variação da composição química, em especial dos monossacarídeos.

Com base nos resultados obtidos, é possível inferir que a composição majoritária da matriz vegetal, assim como dos extratos aquosos derivados dessa matriz biológica e obtidos pelos dois métodos de extração, é tipicamente constituída pela classe de macromoléculas orgânicas classificada como carboidratos. No entanto, é importante salientar que tanto o exsudato da *A. occidentale* L., quanto os seus

extratos aquosos, são misturas complexas, e como tais, mesmo que em menores contribuições mássicas, são constituídas ainda por outros componentes químicos. De acordo com Costa, Rodrigues e Paula (1996), são consideradas substâncias ou impurezas presentes nos extratos obtidos a partir de exsudatos naturais, ácidos nucléicos, proteínas, sais inorgânicos, ligninas, substâncias de baixa massa molar, dentre outras. Portanto, não é recomendável utilizarmos de designação generalizada para esses extratos como se fossem amostras constituídas unicamente por carboidratos totais e ou polissacarídeos, dado que nesta etapa do estudo, não foi realizado o isolamento e purificação adicionalmente a obtenção dessas misturas aquosas complexas.

De modo geral, é possível observar ainda que as frações monossacarídicas apresentaram percentuais médios semelhantes entre os extratos obtidos pelos diferentes métodos de obtenção. Isso é um forte indício de que a EAU além de promover um incremento no rendimento mássico e redução no tempo de obtenção, ainda manteve a composição química típica dessas macromoléculas biológicas.

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros no infravermelho médio do exsudato e dos extratos da *A. occidentale* L. são observados na Fig.1.

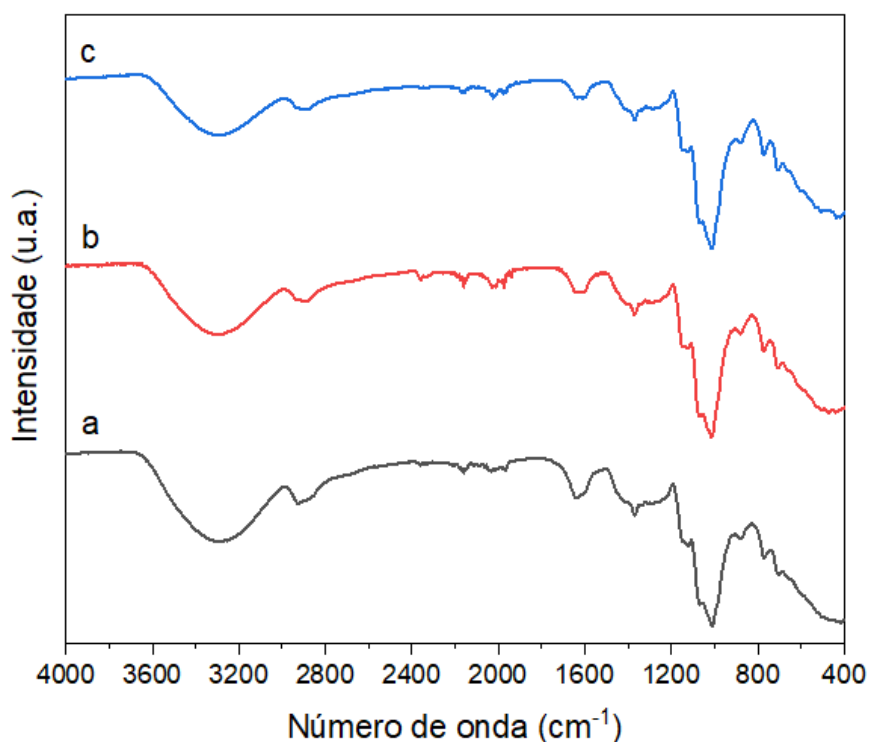


Fig. 1. Espectros FT-IR do exsudato da *A. occidentale* L. (a) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) e extração assistida por ultrassom (c).

Os espectros (Fig. 1, a, b e c) apresentaram uma banda larga de absorção com formato de sino entre $3646 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, relacionada com as vibrações de estiramento dos grupamentos hidroxilas (OH). É possível atribuir a presença dessa banda aos modos vibracionais das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (Barbosa, 2007) de hidroxilas associadas aos álcoois amplamente presentes nas frações monossacarídicas e aos ácidos carboxílicos, como o ácido D-galacturônico (Golbargi, Gharibzahedi, Zoghi, Mohammadi e Hashemifesharaki, 2021) constituintes da matriz vegetal e presentes nos extratos da *A. occidentale* L.

Além disso, os espectros de FT-IR apresentaram uma banda característica entre $2993 - 2829 \text{ cm}^{-1}$, a qual é atribuída a vibração de estiramento de C-H. Segundo Pinto, Holanda, Silva e Mansur (2018), esta banda está relacionada ao monossacarídeo galactose presente majoritariamente no exsudato e nos extratos obtidos.

A banda de absorção em 1639 cm^{-1} está associada a deformação angular do grupamento OH das moléculas de água (Klein *et al.*, 2018) absorvida pelos extratos liofilizados e pela resina bruta. Outros picos de maior intensidade foram observados em na região compreendida entre 1150 a 1010 cm^{-1} , os quais estão relacionados a vibrações de estiramento de C-O-C de ligações glicosídicas, deformação de grupamentos OH de álcool (Pitombeira *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2018) e estiramento do grupamento -CO (Mothé e Freitas, 2013a; Hasnain, Rishishwar, Rishishwar e Nayak, 2018) em 1070 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros apresentaram bandas específicas e características das frações monossacarídicas que constituem os carboidratos extraídos do exsudato da *A. occidentale* L. Observou-se ainda uma elevada similaridade entre os espectros das amostras analisadas, os quais foram praticamente indistinguíveis, com diferenças mínimas apenas na intensidade das bandas, especialmente na resina bruta, cujas bandas de absorção em geral foram menos intensas. Isso demonstra que tanto a EC quanto a EAU mantiveram a estrutura e composição química característica do material obtido ao final do processo extrativo.

3.1.4 Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas originalmente obtidos para a resina bruta e os extratos polissacarídicos liofilizados, foram submetidos a correção da linha de base e normalização, utilizando o software Origin, versão 9.7 e podem ser observados na Fig. 2.

Os difratogramas (a, b, c) revelaram estruturas predominantemente amorfas para as três amostras, cuja presença de um amplo pico de difração, característico de materiais amorfos, foi observado em cada material, a aproximadamente, $2\theta = 19.55^\circ$, 19.65° e 19.20° para a RB e os extratos obtidos pela EC e EAU, respectivamente. O que é corroborado concomitantemente, pelos valores relativos estimados do IC, pelas imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura (Item 3.1.5), assim como pelos resultados observados por Ramesan, Jose, Jayakrishnan e Anilkumar (2018), em seus estudos com a GC. Ainda, de acordo com Olorunsola, Bhatia, Tytler e Adikwu (2016), a presença de um único pico principal abaixo de $2\theta = 25^\circ$, é indicativo de materiais predominantemente amorfos. Podendo inferir que os processos de extração avaliados no presente estudo, não modificaram a estrutura dos polissacarídeos obtidos, tendo sido mantida a organização e conformação molecular típica e característica do material após o processamento. Não tendo havido rompimento de ligações químicas e hidrólise das cadeias polissacarídicas.

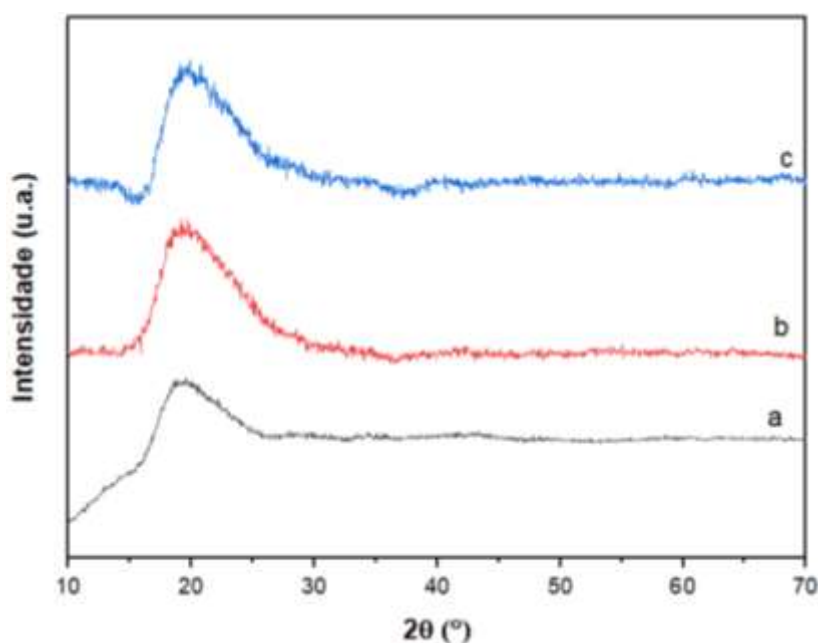


Fig. 2. Difratogramas de raios-x do exsudato da *A. occidentale* L. (a) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) e extração assistida por ultrassom (c).

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura e morfologia da RB (granulometria 48 mesh) e dos extratos liofilizados obtidos pela EC e EAU foi investigada por meio da análise de MEV e as imagens obtidas são apresentadas na Fig. 3 (A-C).

As imagens revelam estruturas predominantemente irregulares e assimétricas, com organização espacial aleatória, tipicamente amorfas, em concordância com os resultados da análise de XRD (Item 3.1.4).

As micrografias da RB (Fig. 3A1-A3) mostram estruturas irregulares com superfícies relativamente intactas, o que era esperado, pois a RB não passou por nenhum processamento drástico, tendo sido apenas fragmentada, moída e classificada granulometricamente. Perfil semelhante foi reportado por Xu *et al.* (2017) na caracterização dos polissacarídeos extraídos da *Morchella cônica*.

As imagens dos extratos (B-C) forneceram evidências visuais das alterações estruturais inerentes a cada método de extração (EC e EAU).

Apesar de algumas semelhanças estruturais observadas entre as amostras obtidas por diferentes métodos de extração, as diferenças na organização espacial são evidentes. O extrato obtido pela EC (Fig.3 B1, B2 e B3) apresentou superfícies lisas, com algumas fendas e um certo nível de organização espacial das estruturas, as quais encontram-se mais próximas umas das outras. Em contrapartida, com uma magnificação de 300x, foi possível observar que o extrato obtido por EAU (Fig.3 C1, C2 e C3), apresentou superfície rugosa, com algumas cavidades e estruturas mais dispersas. Essas diferenças podem ser decorrentes do fenômeno da cavitação acústica, principal força motriz da EAU e que segundo Chemat *et al.* (2017) e Wen *et al.* (2018) geram erosão, fragmentação e descamação superficial da matriz biológica processada.

Pode-se inferir desse modo, que o efeito da cavitação além de promover um incremento na transferência de massa durante o processo de extração, pode exercer um impacto positivo não só na estrutura celular da matriz biológica, mas também pode se estender aos compostos de interesse obtidos na extração.

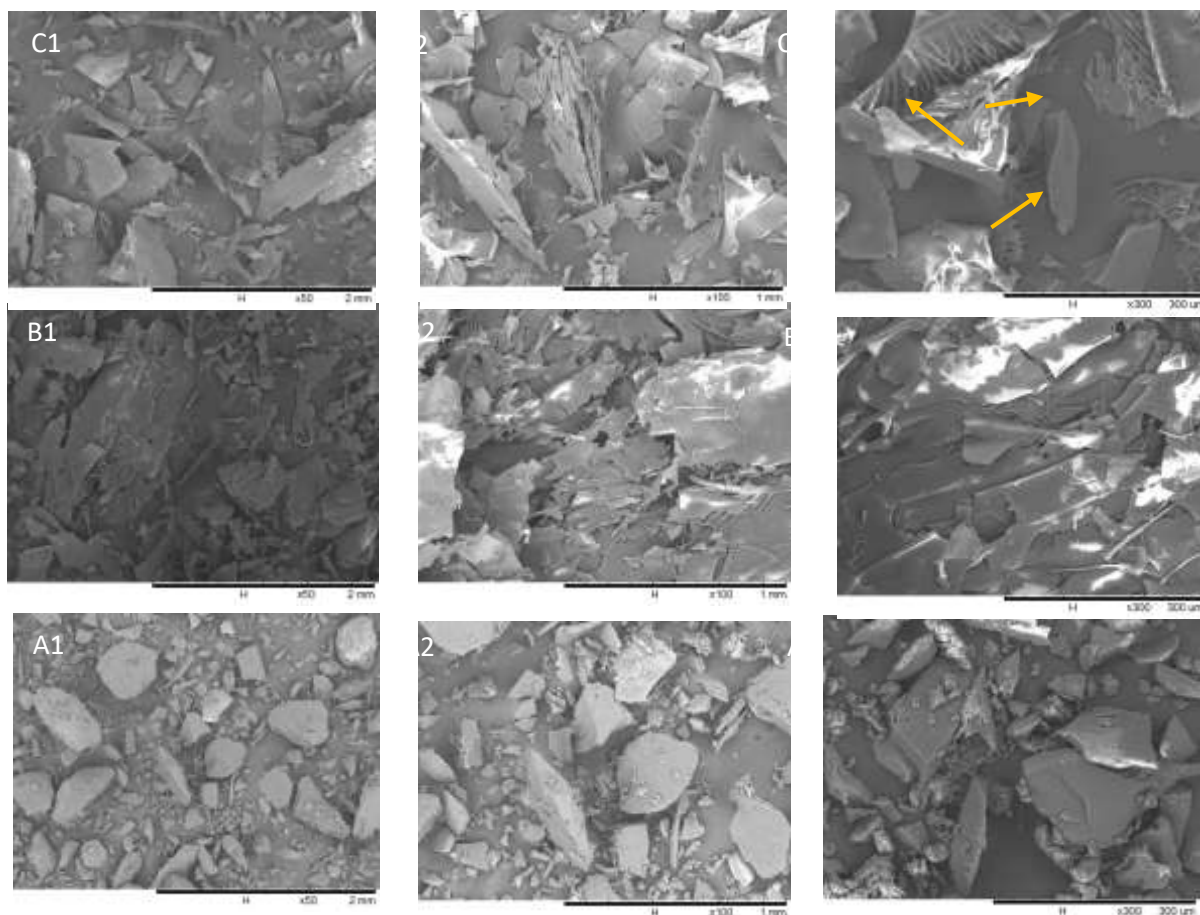


Fig. 3. Micrografias obtidas por MEV para a resina bruta (RB) e os extratos polissacarídicos obtidos por extração convencional (EC) e assistida por ultrassom (EAU). RB magnificação de 50x (A1), 100x (A2) e 300x (A3). Extrato por EC com magnificação de 50x (B1), 100x (B2) e 300x (B3) e Extrato por EAU com magnificação de 50x (C1), 100x (C2) e 300x (C3).

3.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica sob atmosfera inerte (N_2), da RB e dos extratos polissacarídicos do cajueiro (EPC) obtidos por diferentes métodos de extração, é apresentada nas curvas de análise termogravimétrica (TGA) e suas respectivas derivadas (DTG) (Fig. 4a - b). Observa-se que o perfil termogravimétrico das amostras foi semelhante entre si e com o comportamento térmico descrito na literatura para os polissacarídeos extraídos da resina do cajueiro (da Silva, Feitosa, Paula e de Paula, 2009; Klein *et al.*, 2018; Mothé e de Freitas, 2018; Paula *et al.*, 2012) e de outras fontes naturais (Abuduwaili *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019; Song *et al.*, 2019). Tanto a RB, quanto os EPC apresentaram três eventos térmicos principais, associados a percentuais análogos da perda de massa em um mesmo evento, demonstrando que a extração assistida por ultrassom e a convencional não foram capazes de alterar as propriedades termogravimétricas dos EPC obtidos.

Informações acerca da estabilidade térmica da RB é tão importante quanto nos extratos obtidos a partir dessa matéria-prima. Pois a partir dessas informações, pode-se delimitar a faixa de máxima temperatura a ser aplicada durante o processo de extração dos polissacarídeos presentes na RB, evitando assim reações indesejáveis de despolimerização ou hidrólise, mantendo dessa forma a estrutura típica dos polissacarídeos obtidos a partir dessa matéria-prima.

Para as três amostras, o primeiro evento ocorreu entre 30 °C a 120 °C e correspondeu a aproximadamente 9,33%, 8,87% e 7,19% da variação de massa para a RB, EC e EAU, respectivamente. Essa primeira perda de massa é atribuída a dessorção e evaporação da água adsorvida pela cadeia polimérica desses materiais, essencialmente composta por grupos funcionais de natureza hidrofílica e corroborou ao evento descrito por Klein *et al.* (2018) para a GC.

O segundo evento térmico ocorreu entre 250 °C a 400 °C e apresentou a maior perda de massa, tendo correspondido a aproximadamente 63,40%, 76,97% e 72,15% para a RB, EC e EAU, respectivamente. De acordo com Zohuriaan e Shokrolahi (2004), esse estágio é caracterizado pela decomposição dos polissacarídeos, sendo atribuído a ocorrência de reações de desidratação da cadeia principal, formação de composto voláteis e despolimerização, resultando na formação de H₂O, CO e CH₄.

O terceiro evento térmico teve início em temperaturas acima 430 °C. Este evento é relacionado a degradação dos subprodutos gerados durante as reações ocorridas nos eventos anteriormente descritos, como materiais carbonáceos, ocorrendo liberação de CO₂ e CO (Mothé e de Freitas, 2014). Um resíduo com cerca de 6,93% e 4,17% foi retido ao término do processo (900 °C) para a RB e EAU, respectivamente. Em contrapartida, o extrato EC não apresentou massa residual final, tendo sido todo o subproduto gerado nos eventos anteriores, degradado a 749 °C.

O comportamento térmico sob atmosfera inerte, reportado na literatura para a GC envolve basicamente a descrição dos três eventos observados neste estudo para a RB e os extratos EC e EAU. Porém, para GC, um heteropolissacarídeo obtido após a purificação dos extratos aquosos brutos, foi unânime o relato da presença de dois estágios consecutivos de decomposição revelados na DTG (Silva *et al.*, 2006; Paula *et al.*, 2012; Klein *et al.*, 2018; Mothé e de Freitas, 2018). No presente estudo, foi observado apenas a ocorrência da decomposição térmica de todas as amostras em

estágio único (DTG, Fig. 9b), o qual contemplou o intervalo de temperatura descrito para a decomposição em duplo estágio.

Possíveis diferenças no comportamento térmico da GC, pode ser associada, de acordo com Cunha, Maciel, Sierakowski, Paula e Feitosa (2007) a variações na estrutura e presença de grupos funcionais no material. Outra explicação provável, segundo da Silva, Feitosa, Paula e de Paula (2009), deve-se, a diferentes taxas de aquecimento, a qual é escolhida pelo analista e programada para o protocolo analítico-experimental. Outra suposição descrita por Mothé e Rao (2000), é o efeito da água presente na GC, que interfere diretamente no perfil térmico desta, tendo sido observado por eles que as curvas de TG sob N₂ mostraram apenas uma etapa de decomposição da goma com temperatura de máxima taxa de variação de massa (T_{max}) em torno de 300 °C.

Supostamente, como os extratos não passaram por nenhum processo de purificação, contém além dos polissacarídeos, componente majoritário, outros compostos, tais como pigmentos, proteínas, minerais e extrato etéreo, os quais podem ter interagido e influenciado parcialmente o comportamento típico dos polissacarídeos.

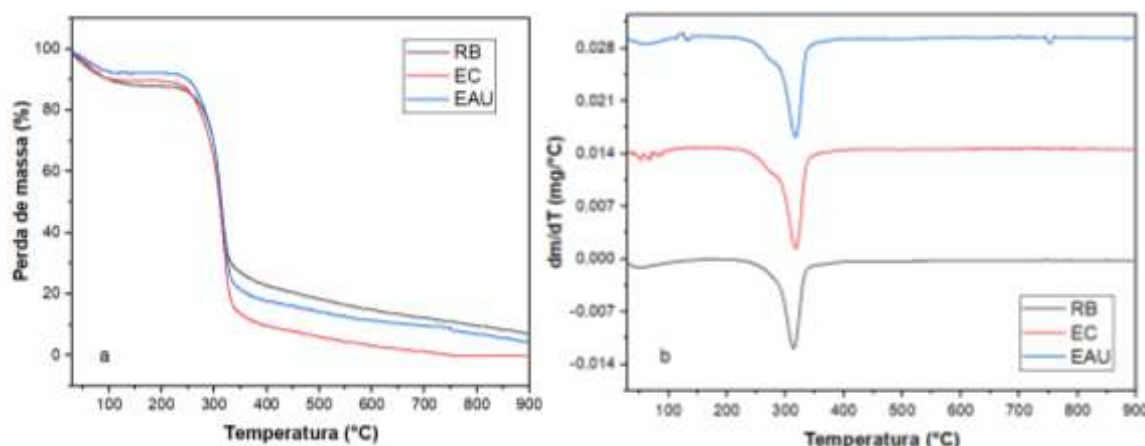


Fig. 4. Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e suas derivadas (DTG) (b). Resina bruta (— RB), Extração convencional (— EC) e extração assistida por ultrassom (— EAU).

3.1.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os dados térmicos da RB, EC e EAU, obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera inerte (N₂), são apresentados na Fig. 5. De forma geral, as curvas calorimétricas apresentaram comportamento semelhante, com variação apenas nas temperaturas de início, pico e fim de cada evento térmico, o que de acordo

com Patel, Tanna, Mishra e Jha (2018), está associado a variações na composição monossacarídica ou conformação estrutural, intrínseca a cada amostra avaliada.

O deslocamento na linha de base, visualizado somente ao ampliar cada termograma, sugere possivelmente a ocorrência de uma transição de segunda ordem, especificamente da transição vítrea (T_g), entre aproximadamente 53 a 68 °C (Fig. 5a), 50 a 62 °C (Fig. 5b) e 146 a 148 °C (Fig. 5c) na RB, e extratos polissacarídicos obtidos pela EC e EAU, respectivamente. Observou-se que o EPC obtido pela EAU apresentou uma T_g cerca de três vezes maior que as demais amostras, indicando uma estabilidade térmica superior ao seu correlato extrato obtido pela EC.

A T_g é influenciada por vários fatores, dentre os quais, granulometria das amostras, o peso molecular, a estrutura química e o teor de umidade exercem impacto direto no valor da T_g . Materiais com alta T_g são capazes de produzir materiais mais estáveis durante o processamento e armazenamento (Bhandari e Hartel, 2005; Mothé e Rao, 2000).

Um pico endotérmico estreito e simétrico, característico de uma transição de primeira ordem, foi o mais expressivo em todos os termogramas e evidenciou a ocorrência de fusão em ambas as amostras. No termograma da RB (Fig. 5a), do EPC por EC (Fig. 5b) e do EPC por EAU (Fig. 5c), a transição endotérmica ocorreu respectivamente entre 169 a 183 °C, com pico em torno de 170 °C, 180 a 196 °C, com pico em 181 °C e 183 a 196 °C, com pico em 184 °C e correspondeu a uma entalpia de 197.90 J.g⁻¹, -132.73 J.g⁻¹, -128.93 J.g⁻¹, na RB, EC e EAU, respectivamente. De acordo com Mothé e Rao (2000), esse evento endotérmico é atribuído a fusão dos cristalitos presentes em cada uma das amostras.

Contrapondo o comportamento esperado, não foi possível a visualização de evento endotérmico próximo a faixa de temperatura em que ocorre a evaporação da água presente na RB e nos extratos. Esse perfil pode estar associado a baixa umidade das amostras, cujo teor de água presente não foi suficiente para promover uma transição de primeira ordem, tipicamente associada a dessorção da umidade.

Os termogramas revelaram ainda a presença de evento exotérmico, relativo à decomposição da cadeia polimérica, seguida pela oxidação do resíduo carbonáceo (Mothé e de Freitas, 2014), o que corrobora com os resultados da termogravimetria (Item 3.1.6). Para a RB, essa decomposição ocorreu em um único estágio, cuja temperatura variou entre 284 a 330 °C, com pico em 309 °C, e entalpia de 72.80 J.g⁻¹.

¹, aproximadamente. Tanto no EPC obtido por EC, quanto no EAU, houve uma leve sobreposição de picos exotérmicos, sugerindo que a decomposição da cadeia polimérica ocorreu em duplo estágio e contemplou o intervalo de temperatura de aproximadamente 283 a 356 °C e 285 a 361 °C, com entalpia estimada em torno de 133.63 J.g⁻¹ e 83.44 J.g⁻¹, para a EC e EAU, respectivamente. Comportamento semelhante para a GC, foi descrito por de Oliveira, Paula, e de Paula (2014).

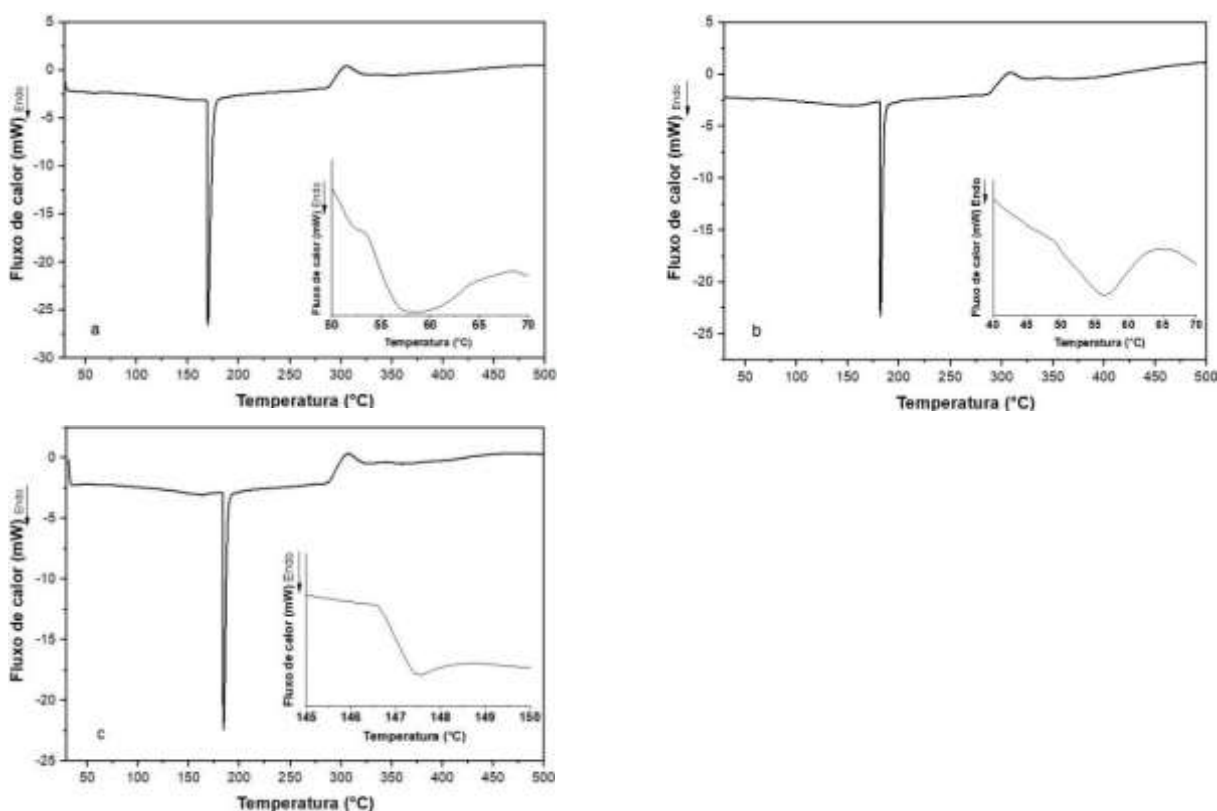


Fig. 5. Curvas Calorimétricas da resina bruta (a) (RB) e dos extratos polissacarídicos obtidos pela extração convencional (b) (EC) e pela extração assistida por ultrassom (c) (EAU).

4. Conclusão

As análises de caracterização, mostraram de modo geral, semelhança na composição dos extratos obtidos pelos dois métodos de extração, em função do perfil estrutural, morfológico e térmico. Não tendo havido impacto negativo na estrutura química típica desses polissacarídeos, nas condições em que ambos os processos de extração foram realizados.

São ainda necessários, estudos complementares, com enfoque na otimização da purificação dos polissacarídeos brutos obtidos pela EAU, para desse modo haver

um protocolo experimental completo, que forneça as bases para obtenção da GC com elevado rendimento e pureza, e assim possa haver um melhor aproveitamento desse polissacarídeo de expressivo valor potencial, em especial pela indústria de alimentos.

5. Referências Bibliográficas

Abuduwaili, A., Rozi, P., Mutailifu, P., Gao, Y., Nuerxiati, R., Aisa, H. A., e Yili, A. Effects of different extraction techniques on physicochemical properties and biological activities of polysaccharides from *Fritillaria pallidiflora* Schrenk. **Process Biochemistry**, v. 83, p.189-197, 2019.

Anderson, D. M., Bell, P. C. e Millar, J. R. Composition of gum exudates from *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**, v.13, n. 10, p. 2189-2193, 1974.

Anderson, D. M. W.; Bell, P. C. Structural analysis of the gum polysaccharide from *Anacardium occidentale*. **Analytica Chimica Acta**, v. 79, p. 185-197, 1975.

Anderson, C. T., e Kieber, J. J. Dynamic construction, perception, and remodeling of plant cell walls. **Annual Review of Plant Biology**, v.71, n.1, 2020.

Araujo, I. M. S.; Zampa, M. F.; Moura, J. B.; Dos Santos J. R. Jr.; Eaton, P.; Zucolotto, V.; Veras, M. L. C.; De Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Leite, J. R. S. A.; Eiras, C. 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, p.1588-1593, 2012.

Araújo, T. S.; Costa, D. S.; Sousa, N. A.; Souza, L. K.; De Araújo, S.; Oliveira, A. P.; Souza, F. B. M.; Silva, D. A.; Barbosa, A. L. R.; Leite, J. R. S. A.; Medeiros, J. V. R. Antidiarrheal activity of cashew GUM, a complex heteropolysaccharide extracted from 61 exudate of *Anacardium occidentale* L. in rodents. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 174, p. 299-307, 2015.

Araruna, F. B., de Oliveira, T. M., Quelemes, P. V., Nobrea, A. R. de A., Plácido, A., Vasconcelos, G., de Paula, R. C. M., Mafud, A. C., de Almeida, M. P., Deleru-Matos, C., Mascarenhas, Y. P., Eaton, P., Leite, J. R. de S. e da Silva, D. A. Antibacterial application of natural and carboxymethylated cashew gum-based silver nanoparticles produced by microwave-assisted synthesis. **Carbohydrate polymers**, v. 241, p. 115260, 2020.

Azeez, O. S. Production of gum from cashew tree latex. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v.7, p.17-22, 2005.

Barbosa, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 188 p. 2007.

Barros, A. B., Moura, A. F., Silva, D. A., Oliveira, T. M., Barreto, F. S., Ribeiro, W. L. C., ... & Marinho-Filho, J. D. B. Evaluation of antitumor potential of cashew gum

extracted from *Anacardium occidentale* Linn. **International journal of biological macromolecules**, v.154, p.319-328, 2020.

Bhandari, B. R., e Hartel, R. W. (2005). Phase transitions during food powder production and powder stability. In: *Encapsulated and powdered foods*. 273-304. CRC Press.

Brandão, M. D. S., Jesus, J. R., de Araújo, A. R., de Carvalho, J. G., Peixoto, M., Plácido, A., Eaton, P., Barros, R. M., Kuckelhaus, S. A. S., Lima, F. C. D. A., Batagin-Net, A., da Silva, D. A., Leite, J. R. S. A. e Montagna, E. Acetylated cashew-gum-based silver nanoparticles for the development of latent fingerprints on porous surfaces. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.14, p.100383, 2020.

Campos, D. A., Ribeiro, A. C., Costa, E. M., Fernandes, J. C., Tavaría, F. K., Araruna, F. B.; Eiras, C.; Eaton, P.; Leite, J. R. S. A.; Pintado, M. M. Study of antimicrobial activity and atomic force microscopy imaging of the action mechanism of cashew tree gum. **Carbohydrate Polymers**, v.90, n.1, p.270-274, 2012.

Cardial, M. R. L., Paula, H. C., da Silva, R. B. C., da Silva Barros, J. F., Richter, A. R., Sombra, F. M., & de Paula, R. C. Pickering emulsions stabilized with cashew gum nanoparticles as indomethacin carrier. **International journal of biological macromolecules**, v.132, p.534-540, 2019.

Carpita, N. C., e Gibeaut, D. M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, v.3, n.1, p.1-30, 1993.

Costa, S. M. O., Rodrigues, J. F., e Paula, R. C. M. Monitorização do processo de purificação de gomas naturais: Goma do cajueiro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.2, p.49-55, 1996.

Chemat, F.; Rombaut, N.; Sicaire, A. G.; Meullemiestre, A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.34, p.540-560, 2017.

Cunha, P. L., Maciel, J. S., Sierakowski, M. R., Paula, R., e Feitosa, J. (2007). Oxidation of cashew tree gum exudate polysaccharide with TEMPO reagent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.18, n.1, p.85-92, 2007.

da Silva, D. A., Feitosa, J. P., Paula, H. C., e De Paula, R. C. Synthesis and characterization of cashew gum/acrylic acid nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v.29, n.2, p.437-441, 2009.

de Jesus Oliveira, A. C., Chaves, L. L., Ribeiro, F. D. O. S., de Lima, L. R. M., Oliveira, T. C., García-Villén, F., ... & Soares, M. F. D. L. R. Microwave-initiated rapid synthesis of phthalated cashew gum for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, v.254, p.117226, 2021.

de Paula, R. C. M.; Heatley, F.; Budd, P. M. Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. **Polymer International**, v. 45, n. 1, p. 27-35, 1998.

de Pinto, G. L.; Martinez, M.; Mendoza, J. A.; Ocando, e.; Rivas, C. Comparison of three Anacardiaceae gum exudates. **Biochemical systematics and ecology**, v. 23, n.2, 151-156, 1995.

de Oliveira, E. F., Paula, H. C., e de Paula, R. C. Alginate/cashew gum nanoparticles for essential oil encapsulation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.113, p.146-151, 2014.

de Oliveira, W. Q., Wurlitzer, N. J., de Oliveira Araújo, A. W., Comunian, T. A., Bastos, M. D. S. R., de Oliveira, A. L., ... & de Sousa, P. H. M. Complex coacervates of cashew gum and gelatin as carriers of green coffee oil: The effect of microcapsule application on the rheological and sensorial quality of a fruit juice. **Food Research International**, v.131, p.109047, 2020.

Ferreira, C. R. D. N., Ramos, E. L. D. L., Araujo, L. F. S., Sousa, L. M. D. S., Feitosa, J. P. A., Cunha, A. F., ... & Maciel, J. D. S. Synthesis and characterization of scaffolds produced under mild conditions based on oxidized cashew gums and carboxyethyl chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.176, p.26-36, 2021.

Golbargi, F., Gharibzahedi, S. M. T., Zoghi, A., Mohammadi, M., e Hashemifesharaki, R. Microwave-assisted extraction of arabinan-rich pectic polysaccharides from melon peels: optimization, purification, bioactivity, and techno-functionality. **Carbohydrate Polymers**, v.256, p.117522, 2021.

Gong, H., Li, W., Sun, J., Jia, L., Guan, Q., Guo, Y., e Wang, Y. A review on plant polysaccharide based on drug delivery system for construction and application, with emphasis on traditional Chinese medicine polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 211, p. 711-728, 2022.

Hasnain, M. S., Rishishwar, P., Rishishwar, S., Ali, S., e Nayak, A. K. Extraction and characterization of cashew tree (*Anacardium occidentale*) gum; use in aceclofenac dental pastes. **International journal of biological macromolecules**, v.116, p.1074-1081, 2018.

Larrauri, J. A., Rupérez, P., e Saura-Calixto, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 45, n.4, p.1390-1393, 1997.

Liu, X., Xu, S., Ding, X., Yue, D., Bian, J., Zhang, X., Zhang, G., e Gao, P. Structural characteristics of *Medicago Sativa* L. polysaccharides and Se-modified polysaccharides as well as their antioxidant and neuroprotective activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 1099-1106, 2019.

Melo, A. M. A., Oliveira, M. R. F., Furtado, R. F., de Fatima Borges, M., Biswas, A., Cheng, H. N., e Alves, C. R. Preparation and characterization of carboxymethyl cashew gum grafted with immobilized antibody for potential biosensor application. **Carbohydrate polymers**, v.228, p.115408, 2020.

Menestrina, J. M.; Iacomini, M.; Jones, C.; Gorin, P. A. J. Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structures in gum exudate of *Anacardium occidentale*. **Phytochemistry**, Oxford. v. 47, p.715-721, 1998.

Mothé, C. G.; e Rao, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. **Thermochimica Acta**, v. 357, p. 9-13, 2000.

Mothé, C. G.; e Correia, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Revista Analytica**, v. 1, p. 59-64, 2002.

Mothé, C. G., e de Freitas, J. D. Extraction, purification of cashew polysaccharide and characterization by GC-MS, FTIR, NMR, TG/DTG. **IJ Res Rev Appl Sci**, v. 16, n. 3, p. 401-8, 2013.

Mothé, C. G., e De Freitas, J. S. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FT-IR and EDXRF. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.116, n.3, p.1509-1514, 2014.

Mothé, C. G., e de Freitas, J. S. Lifetime prediction and kinetic parameters of thermal decomposition of cashew gum by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n.1, p.397-404, 2018.

Moreira, B. R., Pereira-Junior, M. A., Fernandes, K. F., e Batista, K. A. An ecofriendly edible coating using cashew gum polysaccharide and polyvinyl alcohol. **Food Bioscience**, v.37, p.100722, 2020.

Nicolau, L. A., Batista-Lima, F. J., Santana, A. P., Sales, T. M., Carmo-Neto, J. P., Freitas, G. B., ... e Souza, M. H. Cashew gum, a biopolymer, topically protects oesophageal mucosa in non erosive reflux disease: A promising translational study. **Carbohydrate polymers**, v.226, p.115205, 2019.

Oliveira, M. A., Gonzaga, M. L., Bastos, M. S., Magalhães, H. C., Benevides, S. D., Furtado, R. F., ... & Garruti, D. S. Packaging with cashew gum/gelatin/essential oil for bread: Release potential of the citral. **Food Packaging and Shelf Life**, v.23, p.100431, 2020.

Olorunsola, E. O., Bhatia, P. G., Tytler, B. A., e Adikwu, M. U. Thermochemical properties of hydrophilic polymers from cashew and khaya exudates and their implications on drug delivery. **Journal of drug delivery**, v. 2016, 2016.

Paula, H. C., Rodrigues, M. L., Ribeiro, W. L., Stadler, A. S., Paula, R. C., e Abreu, F. O. Protective effect of cashew gum nanoparticles on natural larvicide from *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n.3, p.1778-1784, 2012.

Pinto, A. P. D. S., Holanda e Silva, K. G. D., e Mansur, C. R. E. Evaluation of the application of cashew gum as an excipient to produce tablets. **Polímeros**, v. 28, n.4, p.302-308, 2018.

Porto, B. C., e Cristianini, M. Evaluation of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.) emulsifying properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 59, n.2, p. 1325-1331, 2014.

Porto, B. C., Augusto, P. E., Terekhov, A., Hamaker, B. R., e Cristianini, M. Effect of dynamic high pressure on technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.). **Carbohydrate Polymers**, v.129, p.187-193, 2015.

Ramesan, M. T., Jose, C., Jayakrishnan, P., e Anilkumar, T. Multifunctional ternary composites of poly (vinyl alcohol)/cashew tree gum/pumice particles. **Polymer Composites**, v. 39, n.1, p.38-45, 2018.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., e Rice-Evans, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n.9-10, p.1231-1237, 1999.

Ribeiro, I. S., Pontes, F. J., Carneiro, M. J., Sousa, N. A., Pinto, V. P., Ribeiro, F. O., ... & de Paula, R. C. Poly (ϵ -caprolactone) grafted cashew gum nanoparticles as an epirubicin delivery system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.179, p.314-323, 2021.

Saeidy, S., Nasirpour, A., Keramat, J., Desbrières, J., Le Cerf, D., Pierre, G., Dalattre, C., Laroche, C., Baynast, De H., Ursu, A-V., Marcati, A., Djelveh, G., Michaud, P. (2018). Structural characterization and thermal behavior of a gum extracted from *Ferula assa foetida* L. **Carbohydrate polymers**, v.181, p.426-432, 2018.

Schirato, G. V.; Monteiro, F. M. F.; Silva, F. de O.; Filho, J. L. De L.; Leão, A. M.; dos A. A.; Porto, A. L. F. O polissacarídeo do *Anacardium occidentale* L. na fase inflamatória do processo cicatricial de lesões cutâneas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 149-154, 2006.

Silva, D., A., Feitosa, J., P., Maciel, J., S., Paula, H., C., e de Paula, R., C. Characterization of crosslinked cashew gum derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 1, p. 16-26, 2006.

Silva, T. M.; Santiago, P. O.; Purcena, L. L.; Fernandes, K. F. 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, 2010.

Sila, D. N., Van Buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., de Roeck, A., Van Loey, A., e Hendrickx, M. Pectins in processed fruits and vegetables: Part II—Structure–function relationships. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.8, n.2, p.86-104, 2009.

Song, Q., Jiang, L., Yang, X., Huang, L., Yu, Y., Yu, Q., Chen, Y., e Xie, J. Physicochemical and functional properties of a water-soluble polysaccharide extracted from Mung bean (*Vigna radiate* L.) and its antioxidant activity. **International journal of biological macromolecules**, v.138, p.874-880, 2019.

Torquato, D.S.; Ferreira, M.L.; Sa, G.C.; Brito, E.S.; Pinto, G.A.S.; Azevedo, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v.20, p. 505-507, 2004.

Klein, J. M., De Lima, V. S., Da Feira, J. M. C., Camassola, M., Brandalise, R. N., e De Camargo F., M. M. Preparation of cashew gum-based flocculants by microwave-

and ultrasound-assisted methods. **International journal of biological macromolecules**, v.107, p.1550-1558, 2018.

Kim, D. O., Lee, K. W., Lee, H. J., e Lee, C. Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n.13, p.3713-3717, 2002.

Kumar, A.; Moin, A.; Ahmed, A. G.; Shivakumar, H. Cashew gum a versatile hydrophilic polymer: a review. **Current Drug Therapy**, v. 7, n.1, p. 2-12, 2012.

Vázquez-González, Y., Prieto, C., Filizoglu, M. F., Ragazzo-Sánchez, J. A., Calderón-Santoyo, M., Furtado, R. F., Cheng, H. N., Biswas, A., e Lagaron, J. M. Electrospayed cashew gum microparticles for the encapsulation of highly sensitive bioactive materials. **Carbohydrate Polymers**, v.264, p.118060, 2021.

Wen, C., Zhang, J., Zhang, H., Dzah, C. S., Zandile, M., Duan, Y., Haile, M., e Luo, X. Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops- A review. **Ultrasonics sonochemistry**, v.48, p.538-549, 2018.

Xu, D., P., Zheng, J., Zhou, Y., Li, Y., Li, S., e Li, H., B. (2017). Ultrasound-assisted extraction of natural antioxidants from the flower of *Limonium sinuatum*: Optimization and comparison with conventional methods. **Food chemistry**, v.217, p.552-559.

Zohuriaan, M. J., e Shokrolahi, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, v.23, n.5, p.575–579, 2004.

CAPÍTULO IV

Ultrasound-Assisted Cinnamaldehyde Nanoemulsion: Optimization of Operational Variables, Colloidal Properties and *in-vitro* Antibacterial Activity

Nanoemulsão de Cinamaldeído Assistida por Ultrassom: Otimização das Variáveis Operacionais, Propriedades Coloidais e Atividade Antibacteriana *in-vitro*

Nanoemulsión de cinamaldeído asistida por ultrasonidos: optimización de las variables operativas, propiedades coloidales y actividad antibacteriana *in vitro*

Artigo publicado no periódico *Research, Society and Development*. Ribeiro, A. R. C., de Oliveira, T. V., Júnior, J. C. B., Bastos, M. D. S. R., Batista, L. F., Teixeira, S. C. T., e Soares, N. D. F. F. (2022). Nanoemulsão de cinamaldeído assistida por ultrassom: otimização das variáveis operacionais, propriedades coloidais e atividade antibacteriana *in-vitro*. ***Research, Society and Development***, v. 11, n. 9, 2022.

Abstract

Ultrasound-assisted cinnamaldehyde nanoemulsions (CNN) emerge as an energetically viable and potentially promising alternative for the controlled delivery of this bioactive organic compound. In this context, the main objective of the study was to optimize the operational variables of the ultrasound-assisted production process of CNN in order to evaluate the effect of operational elements on the kinetic stability, bioactive composition and antibacterial activity of the obtained CNN. Response surface methodology (RSM) via rotational central composite design was used for fitting, when possible, second-order polynomial models. The sonication time (TS) and the amplitude of ultrasonic power (AP) were the studied factors, while the response variables corresponded to the hydrodynamic diameter (DH), the polydispersity index (PDI), the zeta potential (ZP), the turbidity (T) and the total phenolic composition (TCP), respectively. The in-vitro antibacterial activity of the obtained systems was carried out by means of the analytical methodology of diffusion on agar-well. The results showed that regardless of the TS used in the process, the lowest values for the DH and T of the nanoemulsions were obtained under conditions of low amplitude of ultrasonic power. The PDI values revealed that the NNC were monodisperse, with preserved TCP contents during the obtaining process and considerable antibacterial activity. Therefore, it was possible, by means of MSR, to propose the ideal operational conditions during the preparation and thus obtain NNC with physicochemical characteristics that reinforce their high kinetic stability and maintenance of bioactive and antimicrobial composition during processing.

Keywords: Cinnamaldehyde; Nanoemulsion; Ultrasound; Antibacterial Activity; Optimization.

Resumo

Nanoemulsões de cinamaldeído (NNC) assistidas por ultrassom, surgem como uma alternativa energeticamente viável e potencialmente promissora para a entrega controlada desse composto orgânico bioativo. Nesse contexto, o objetivo central do estudo consistiu na otimização das variáveis operacionais do processo de produção assistida por ultrassom de NNC, a fim de avaliar o efeito dos elementos operacionais na estabilidade cinética, composição bioativa e atividade antibacteriana das NNC

obtidas. A metodologia de superfície de resposta (MSR), via delineamento composto central rotacional foi utilizada para o ajuste, quando possível, dos modelos polinomiais de segunda ordem. O tempo de sonicção (TS) e a amplitude da potência (AP) ultrassônica foram os fatores estudados, enquanto as variáveis respostas corresponderam, respectivamente ao diâmetro hidrodinâmico (D_H), ao índice de polidispersidade (PDI), ao potencial zeta (PZ), a turbidez (T) e a composição fenólica total (CFT). A atividade antibacteriana *in-vitro* dos sistemas obtidos foi realizada por meio da metodologia analítica de difusão em ágar-poço. Os resultados mostraram que independentemente do TS utilizado no processo, os menores valores para o D_H e a T das nanoemulsões foram obtidos em condições otimizadas com baixa amplitude da potência ultrassônica. Os valores de PDI revelaram que as NNC eram monodispersas, com teores de CFT preservados durante o processo de obtenção e considerável atividade antibacteriana. Logo, foi possível, por meio da MSR propor as condições operacionais ideais durante o preparo e assim obter NNC com características físico-químicas que reforçam a sua elevada estabilidade cinética e manutenção da composição bioativa e antimicrobiana durante o processamento.

Palavras-chave: Cinamaldeído; Nanoemulsão; Ultrassom; Atividade antibacteriana; Otimização.

Resumen

Las nanoemulsiones de cinamaldeído (CNN) asistidas por ultrasonidos surgen como una alternativa energéticamente viable y potencialmente prometedora para la administración controlada de este compuesto orgánico bioactivo. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo principal del estudio fue optimizar las variables operativas del proceso de producción de CNN asistida por ultrasonidos para evaluar el efecto de los elementos operativos sobre la estabilidad cinética, la composición bioactiva y la actividad antibacteriana de la CNN obtenida. Se utilizó la metodología de la superficie de respuesta (RSM), empleando un diseño compuesto central rotativo para ensamblar, cuando fuera posible, modelos polinómicos de segundo orden. El tiempo de sonicación (TS) y la amplitud de la potencia ultrasónica (AP) fueron los factores estudiados, mientras que las variables de respuesta correspondieron al diámetro hidrodinámico (D_H), el índice de polidispersidad (PDI), el potencial zeta (ZP), la

turbidez (T) y la composición fenólica total (TCP), respectivamente. La actividad antibacteriana in vitro de los sistemas obtenidos se llevó a cabo mediante una metodología analítica de difusión en agar de pozo. Los resultados mostraron que, independientemente del TS utilizado en el proceso, los valores más bajos de DH y T de las nanoemulsiones se obtuvieron en condiciones de baja amplitud de la potencia ultrasónica. Los valores de PDI revelaron que los NNCs eran monodispersos, con contenidos de TCP retenidos durante el proceso y una considerable actividad antibacteriana. De este modo, fue posible, a través de la MSR, proponer las condiciones óptimas de operación durante la preparación y así obtener NNCs con características fisicoquímicas que potencian su alta estabilidad cinética y el mantenimiento de la composición bioactiva y antimicrobiana durante el procesamiento.

Palabras clave: Cinnamaldeído; Nanoemulsión; Ultrasonido; Actividad antibacteriana; Optimización.

1. Introdução

O cinamaldeído (C_9H_8O ; CAS: 104-55-2.) é um composto orgânico natural (Balaguer et al., 2013) com elevada hidrofobicidade (Cui et al., 2022) e comercialmente conhecido como cinnamal; aldeído cinâmico; fenilacroleína; 3-fenilpropenal; 3-fenil-2-propen-1-al; 2-propenal, 3-fenil. A sua ocorrência natural o categoriza como o composto químico majoritário do óleo essencial da canela e de outras espécies do gênero *Cinnamomum* sp., como cânfora e cássia (Cocchiara et al., 2005; Shreaz et al., 2012; Bhattacharya, Narain, Bondesson, 2021). Aprovado pela Food and Drug Administration (FDA) e reconhecido como GRAS (21 CFR 182.60), o cinamaldeído integra ainda uma lista de substâncias consideradas seguras pelo Conselho Europeu, portanto, pode ser utilizado em alimentos (COE No. 102) (Cocchiara et al., 2005).

O perfil fitoquímico do cinamaldeído o coloca como um potente composto nutracêutico, com propriedades amplamente reconhecidas e consolidadas na literatura científica, despertando o interesse de vários setores da economia e de pesquisadores. Doyle e Stephens, 2019; Shreaz, et al., 2016; Wan et al., 2022, Kim, Park e Park, 2004; Thirapanmethee et al., 2021; Chen, Xia e Xiao, 2022; Buglak e

Bahnson, 2018; Karim, Fathi e Soleimanian-Zad, 202; Song et al., 2013, estão entre os pesquisadores que reportaram a expressiva atividade antimicrobiana, antioxidante, efeitos farmacológicos, além de potencial substituto dos conservantes sintéticos na indústria alimentícia (Karim, Fathi e Soleimanian-Zad, 2021). No entanto, esse composto apresenta relativa instabilidade às condições ambientais e de processamento, tais como calor, luz, umidade, oxigênio, aliada à sua elevada volatilidade, e reduzida hidrossolubilidade, que impactam negativamente nas potencialidades apresentadas por ele, o que pode limitar seu espectro de aplicação tecnológica, sobretudo na indústria farmacêutica, química, cosmética e alimentícia (Shreaz, et al., 2016; Karim, Fathi e Soleimanian-Zad, 2021).

Como recurso proposto para minimizar tais inconvenientes e ampliar as potencialidades fitoquímicas e nutracêuticas do cinamaldeído, tem sido proposto a sua retenção em sistemas de entrega, dentre os quais as nanoemulsões tem se apresentado como uma alternativa viável, eficiente e promissora para preservar e até mesmo maximizar as propriedades desse composto, sobretudo em termos de sua biodisponibilidade, bioacessibilidade, estabilidade térmica e química frente a condições ambientes e de processamento adversas (Doost et al., 2020; Gauthier, e Capron, 2021; Sun et al., 2021).

Nanoemulsões, podem ser definidas como sistemas coloidais obtidos a partir de dois líquidos imiscíveis, logo o processo é termodinamicamente desfavorável, com tamanhos médios na escala nanométrica entre 20 a 200 nm (Komaiko e McClements, 2015; Doost et al., 2020; Gauthier, e Capron, 2021), assim, a extensão da sua estabilidade cinética é usualmente mensurada por meio da análise do seu diâmetro hidrodinâmico (D_H), índice de polidispersidade (PDI), potencial zeta (PZ) e tensão interfacial (McClements e Jafari, 2018). De acordo com McClements, (2011), a estabilidade cinética das nanoemulsões resultam de um equilíbrio dinâmico e tende a ser melhorada pela redução da tensão interfacial, monodispersidade e redução do diâmetro hidrodinâmico das gotículas do composto lipofílico para o caso de sistema O/A (óleo/água), retidas na fase contínua, minimizando dessa forma, possíveis e eventuais mecanismos de desestabilização coloidal, como a coalescência, o amadurecimento de Ostwald, a floculação, a cremação e a sedimentação (Gupta et al., 2016; Gauthier, e Capron, 2021). Dentre os fatores intimamente correlacionados com as características e propriedades físico-químicas das nanoemulsões, o método

de obtenção pode ser considerado crítico e determinante para o desenvolvimento amplo das nanoemulsões como sistemas coloidais promissores e efetivos na proteção e entrega de compostos bioativos. Além do mais, a composição em termos mássicos de seus componentes químicos, bem como a natureza química destes, são imprescindíveis no desempenho final desses sistemas.

Alguns métodos de obtenção de nanoemulsões, como a emulsificação assistida por ultrassom, tem se destacado, por apresentar benefícios como baixo custo energético produtivo para a obtenção de sistemas coloidais monodispersos e cineticamente mais estáveis, além da facilidade operacional e de controle do processo (Abbas et al., 2013).

A obtenção de nanoemulsões assistida por ultrassom envolve mecanismos dinâmicos e complexos que produzem forças de cisalhamento, estresse mecânico, cavitação acústica (formação, crescimento e implosão de bolhas de gás/vapor) (Suslick, 1989) e efeitos químicos indiretos, análogos à radiação ionizante, dentro os quais a formação de espécies reativas, sobretudo em suspensões e dispersões aquosas (Miller, 1950). Todos esses fenômenos repercutem como efeitos adversos e de magnitudes variadas, as quais impactam de forma muito particular e direta na estabilidade cinética do sistema, estabilidade química do composto retido na fase contínua e eficiência (Gogate e Kabadi, 2009), por isso a importância de estudos que enfoquem nos métodos de preparo e variáveis operacionais envolvidas no processo, a fim de manter ou até mesmo potencializar a qualidade biológica do composto bioativo e estabilidade cinética do sistema coloidal para entrega controlada.

Frente a escassez de estudos cujo foco seja a avaliação simultânea dos efeitos que as condições de processo, a exemplo do tempo de sonicação e o aporte energético exercem no desempenho, propriedades e estabilidade particular para as nanoemulsões de cinamaldeído, surge a necessidade de pesquisas que promovam uma convergência centralizada no desenvolvimento de metodologias analíticas e protocolos experimentais otimizados e que ao mesmo tempo essas condições operacionais sejam representativas para os sistemas coloidais desenvolvidos, contemplando as suas particularidades, como estrutura química, mecanismos e prováveis sítios de interação entre os componentes, especialmente aquelas contendo compostos termolábeis, como o cinamaldeído. A fim de obter um sistema coloidal de

entrega que mantenha as propriedades químicas, biológicas e nutracêuticas em máxima integridade durante o processo de obtenção e armazenamento.

Desse modo, o presente estudo objetivou otimizar as variáveis do processo envolvidas na elaboração de nanoemulsões de cinamaldeído (NNC) assistida por ultrassom com o auxílio da metodologia de superfície de resposta via delineamento composto central rotacional e avaliar o impacto que esses elementos operacionais exercem simultaneamente nas propriedades coloidais, composição fenólica total e atividade contra bactérias patogênicas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O Cinamaldeído, pureza 99.67%, foi adquirido da *Quinari* (Ponta Grossa, Brasil). O tensoativo polissorbato 80 foi fornecido pela Vetec (tween 80, Duque de Caxias, Brasil). O Ácido gálico e folin-ciocalteau, foram adquiridos da Sigma–Aldrich (Saint Louis, MO, USA). Todos os demais reagentes químicos utilizados neste estudo eram de grau analítico. As nanoemulsões, soluções e dispersões foram preparadas com água ultrapura (resistividade de 18.2 MΩ.cm a 25°C ± 2) em sistema Milli-Q Plus da Millipore (Bedford, MA, EUA).

2.2 Delineamento Experimental e Modelagem de Superfície de Resposta

A MSR foi utilizada via DCCR na obtenção das nanoemulsões de cinamaldeído assistida por ultrassom como ferramenta estatística para estudar o efeito combinado das variáveis operacionais TS e AP (Tabela 1) nas variáveis respostas D_H , PZ, PDI, CFT e T, respectivamente. O domínio experimental investigado para cada um dos fatores foi proposto com base em testes preliminares, contribuições da literatura científica análogas ao sistema coloidal estudado e especialmente nos limites instrumentais e operacionais do desruptor de células ultrassônico utilizado. As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a equação 1.

$$X = \frac{X_i - X_0}{\Delta X}, i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

Em que: X é o valor codificado da variável independente; X_i é o valor da variável independente na escala real correspondente; X_0 é o valor na escala real de X_i no ponto

central e ΔX é o incremento de X_i correspondente a variação de 1 unidade na escala codificada.

Tabela 1. Variáveis independentes nas escalas codificadas e reais e seus respectivos níveis no DCCR para a otimização da nanoemulsão de cinamaldeído.

Variáveis Independentes	Unidade	Código	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
			-2	-1	0	+1	+2
Amplitude da Potência (AP)	%	X_1	20	30	55	80	90
Tempo de Sonicação (TS)	min	X_2	5	15	38	60	70

Fonte: Os autores

A matriz do DCCR com 2 fatores em 3 níveis, consistiu em uma parcela fatorial composta por 4 tratamentos, axial composta por 4 tratamentos e 5 repetições no ponto central (para estimativa do erro experimental), totalizando 13 ensaios, os quais foram conduzidos em ordem randômica. O modelo polinomial de segunda ordem descrito abaixo Eq. (2), foi utilizado a priori para o ajuste das equações de regressão:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_i \quad (2)$$

Substituindo os parâmetros da função resposta verdadeira pelas suas estimativas, obteve-se o modelo estimado pela Eq. (3):

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

Em que: \hat{y} é a variável resposta; b_0 , b_i , b_{ii} e b_{ij} são os parâmetros do modelo e representam respectivamente o termo constante e os coeficientes dos termos lineares, quadráticos e de interação do modelo; X_i , X_i^2 e $X_i X_j$ são respectivamente os níveis lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes; K corresponde ao número de fatores estudados no experimento e ε_i representa o erro aleatório (Myers, Montgomery e Anderson-Cook, 2016).

2.3 Formulação e Preparo da Emulsão e Nanoemulsões de Cinamaldeído

As nanoemulsões O/A (óleo/água) obtidas no presente estudo continham de modo geral, percentuais mássicos fixos dos seus componentes, os quais corresponderam, respectivamente a 95.95% (m/m) de água desionizada; 0.61% (m/m) de tensoativo tween 80 e 3.44% (m/m) de cinamaldeído. Essa composição foi

previamente otimizada pelos autores deste trabalho em pesquisa anterior (dados não publicados).

O protocolo experimental para o preparo das nanoemulsões contemplou basicamente três etapas diferentes e complementares. Este foi baseado na metodologia experimental descrita por Hou et al. (2021), com modificações. Em todas as fases de preparo, as amostras foram mantidas sob o abrigo da luz e controle da temperatura.

Água desionizada e tween 80, foram inicialmente dispersados sob agitação magnética a 14.400 rpm durante 30 min a 25 ± 2 °C. À fase aquosa foi adicionado lentamente gota-a-gota o composto lipofílico cinamaldeído com auxílio de pipetador automático. O sistema permaneceu sob agitação magnética por mais 30 minutos, perfazendo um tempo total de preparo de 60 min. Nessa fase do processo designada como etapa 1, foi obtida a emulsão grosseira utilizada posteriormente para fins comparativos e denominada de controle A.

Na segunda etapa do processo, emulsões grosseiras previamente preparadas em condições idênticas a etapa 1 foram homogeneizadas em ultra-turrax (Ultraturrax T-25, IKA, Staufen, Germany) por 5 min a 20.000 rpm com temperatura em torno de 5 ± 2 °C controlada com banho de gelo. Ao final, foi obtida a nanoemulsão designada como controle B.

A terceira fase do protocolo experimental foi caracterizada pela produção assistida por ultrassom das nanoemulsões utilizadas na otimização das variáveis operacionais descritas como tempo de sonicação (TS) e amplitude da potência ultrassônica (AP). Essa fase contemplou simultaneamente amostras oriundas das etapas 1 e 2, respectivamente, ou seja, sistemas coloidais preparados conforme etapas 1 e 2 seguiram para a etapa 3. Nesta, as amostras foram submetidas a novo processo de emulsificação, porém com o auxílio de desruptor de células ultrassônico (Potência de entrada 500 W, Modelo DES500, Unique Group), com micro-ponta na frequência ultrassônica de 40 kHz, com valores de TS e AP determinados conforme a matriz do delineamento composto central rotacional. Durante o ST as amostras foram mantidas com temperatura em torno de 5 ± 2 °C controlada com auxílio do banho de gelo. Ao final de cada intervalo de tempo foram obtidas as nanoemulsões assistidas por ultrassom.

2.4 Estudo Comparativo

As nanoemulsões designadas controles A e B, obtidas nas etapas 2 e 3, respectivamente, do protocolo experimental descrito no item 2.2 foram utilizadas para fins comparativos dos produtos em cada etapa do processo global. Cada fase do processo de emulsificação recebeu um aporte energético diferente, de acordo com o método e tempo aplicado ao sistema. Na etapa 1, o controle A foi emulsionado sob agitação magnética. Na etapa 2, o controle B previamente emulsionado na etapa 1, foi re-emulsionado com auxílio de homogeneizador mecânico ultra-turrax.

2.5 Variáveis Respostas

2.5.1 Distribuição do Tamanho Hidrodinâmico, Índice de Polidispersidade e Potencial Zeta

A distribuição do tamanho hidrodinâmico (D_H) e o índice de polidispersidade (PDI) foram estimados pela técnica de espalhamento dinâmico de luz – DLS utilizando a equação de Stokes-Einstein e a medida do potencial elétrico superficial (potencial zeta, PZ) foi calculado pela equação de Henry a partir da mobilidade electroforética das nanoestruturas estudadas, utilizando o Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Zen Instrument Ltd, United Kingdom) a 25 ± 2 °C, com laser a 633 nm e ângulo de leitura de 173° (Nascimento et al., 2020). Para evitar o efeito de múltiplos espalhamentos de luz as amostras foram dispersas (1:12 v/v) em água desionizada (25 ± 2 °C; viscosidade 0.8872 cP; índice de refração de 1.330 e constante dielétrica de 78.5) na proporção de 1:12 (v/v). Os valores médios do D_H , PDI e PZ foram expressos como a média \pm desvio padrão, obtidos a partir da leitura em triplicata de três alíquotas de amostras retiradas da mesma unidade experimental.

2.5.2 Teor de Compostos fenólicos Totais

A quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT) das emulsões controles A e B e das nanoemulsões do DCCR foram determinados de acordo com o método analítico descrito por Singleton e Rossi (1965). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva analítica (Equação: $y = 0.0969X + 0.0023$, $R^2 = 0.999$) e as absorbâncias foram mensuradas em comprimento de onda de 760 nm com o auxílio de espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800, Shimadzu, Japão). Os

resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico (GAE)/100 g de amostra.

2.5.3 Turbidez

A turbidez (T) das amostras previamente diluídas (1:20 v/v) em água desionizada, foi determinada indiretamente pela quantificação da densidade óptica a 600 nm a $25 \pm ^\circ\text{C}$ com auxílio de espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800, Shimadzu, Japão). A água desionizada foi utilizada como branco e o comprimento do caminho das cubetas de quartzo foi de 1,0 cm (Sharma, Kaur, Khatkar, 2021; Falleh, et al., 2022). A análise foi conduzida com 2 repetições em cada repetição em triplicata. Os resultados (cm^{-1}) foram expressos em como a média \pm desvio padrão referente a cada determinação analítica. O cálculo da T foi realizado de acordo com a equação 4 (Pearce e Kinsella, 1978).

$$T = \frac{2.303AV}{L} \quad (4)$$

Em que: T = turbidez (cm^{-1}); A = absorvância da amostra a 600 nm; V = fator de diluição e L= comprimento do caminho óptico da cubeta utilizada (cm).

2.6 Ensaio Biológicos *In Vitro*

2.6.1 Bactérias

Culturas puras obtidas da American Type Culture Collection de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Escherichia coli* (ATCC 11229), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Listeria innocua* (ATCC 33090), *Salmonella Choleraesuis* (ATCC 10708) foram utilizadas para avaliar a atividade antibacteriana *in-vitro* das emulsões controles (A e B) e nanoemulsões obtidas a partir do DCCR. A fase contínua dos sistemas coloidais, constituída por água desionizada e tween 80, assim como os seus componentes individuais foram utilizados como controles positivos.

2.6.2 Preparo do Inóculo

As culturas estoques das cepas bacterianas foram ativadas de acordo com a metodologia analítica descrita por de Oliveira et al. (2020) com modificações. As bactérias, previamente armazenadas a $-80 ^\circ\text{C}$ foram ativadas em caldo Mueller-Hinton (MH) (Difco Laboratories) e posteriormente incubadas a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas. Após esse intervalo de tempo, uma alíquota correspondente a cada bactéria foi estriada em

placa contendo meio não seletivo para contagem padrão (PCA, Plate Count Agar, Oxoid, Basingstoke, Hampshire, Inglaterra) e novamente incubadas a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Em seguida, colônias correspondentes a cada uma das bactérias isoladas foram ressuspensas em solução salina a 0.85% (m/v) e a densidade óptica da suspensão foi ajustada (0.09 a 0.11) conforme padrão da escala de 0,5 de McFarland a 600 nm com auxílio de espectrofotômetro uv/vis (GBC Scientific Equipment, Austrália) para uma concentração final de 10^8 unidades formadoras de colônia/mL (UFC·mL⁻¹). Foram realizadas diluições seriadas até atingir a concentração final de 10^2 UFC·mL⁻¹, posteriormente confirmadas por contagem padrão em placa.

2.6.2 Medição do Diâmetro da Zona de Inibição

O método de difusão em ágar-poço (CLSI, 2012), com algumas modificações, foi utilizado para avaliar a efetividade *in-vitro* das emulsões controles A-E e nanoemulsões do DCCR na inibição do crescimento bacteriano.

As suspensões dos inóculos padronizados, conforme item 2.6.1, foram inoculados (100 uL) na concentração de 10^5 UFC.mL⁻¹ sobre a superfície das placas e esgotados com auxílio de alça de Dygalski. As placas contendo ágar Mueller-Hinton (MHA) (Difco Laboratories) foram utilizadas para a *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), a *Salmonella Choleraesuis* (ATCC 10708) e para o *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Ágar Tryptic Soy (TSA) (Acumedia, EUA) foi utilizado para a *Escherichia coli* (ATCC 11229) e ágar Brain Heart Infusion (BHIA) (Kasvi, Brasil) foi utilizado em *Listeria innocua* (ATCC 33090). Após inoculação, o centro de cada uma das placas foi perfurado assepticamente, com o auxílio de ponteiras para formação dos poços com diâmetro aproximadamente correspondentes a 6 mm. Os poços foram preenchidos com 20 uL correspondente a cada tratamento estudado. Em seguida, as placas foram incubadas a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 horas e após esse intervalo de tempo, procedeu-se com a realização das medidas das zonas de inibição em torno do poço com o auxílio de régua milimetrada. O experimento foi conduzido em 2 repetições e cada repetição foi realizada em duplicata para todos os tratamentos estudados. Os resultados foram expressos em cm como média \pm desvio padrão, n = 2.

2.7 Análise estatística

Todas as análises estatísticas foram realizadas com auxílio do Software Statistica, versão 14.0.

A adequacidade do modelo estimado para cada variável resposta no DCCR foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA) ($p < 0.05$) incluindo a averiguação simultânea da falta de ajuste e das estimativas dos coeficientes do modelo por meio da probabilidade de F e do teste t de Student ($p > 0.05$), respectivamente. Além disso, a qualidade do ajuste dos modelos teve como critério adotado o coeficiente de determinação (R^2). Os modelos ajustados foram compostos apenas pelos coeficientes estatisticamente significativos ($p < 0.05$), quando possível.

As comparações qualitativas referentes aos tratamentos controles A e B, e a análise microbiológica foram submetidas à ANOVA e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a $p < 0.05$.

As medidas de dispersão (amplitude, média, desvio padrão e variância) foram utilizadas para avaliação dos resultados analíticos em que não foi possível a realização do ajuste estatístico ($p < 0.05$).

As análises de correlação entre as variáveis respostas foram estabelecidas pelo método de Pearson a $p < 0.05$.

Análise descritiva visual das imagens fotográficas foi utilizada nos resultados da atividade biológica *in-vitro*, como recurso complementar aos valores matemáticos médios referentes às zonas de inibição bacteriana.

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização das variáveis operacionais do processo de obtenção da nanoemulsão com cinamaldeído assistida por ultrassom e estudo comparativo

Os resultados das variáveis respostas em cada ensaio executado em ordem randômica foram expressos como o valor médio de duas repetições conduzidas em triplicata com o seu correspondente desvio padrão (média \pm desvio padrão).

3.1.1 Potencial Zeta (PZ)

O potencial zeta (PZ) das nanoemulsões produzidas de acordo com as condições operacionais descritas pelo DCCR e a análise de variância para essa resposta, encontram-se sumarizados na Tabela 2.

A nanoemulsão quando submetida a intervalos de amplitudes de potência (AM) e tempo de sonicação (TS) para do domínio experimental investigado no presente estudo e para o nível de significância estabelecido como $p < 0.05$, não sofreu impacto estatisticamente significativo ($p > 0.05$) dessas variáveis preditoras quanto ao PZ, cujo valor médio correspondeu a -13.69 mV independentemente da AM e TS utilizada em seu processo de obtenção. Desse modo, as variações em termos de PZ para os ensaios realizados (Tabela 2), não puderam ser descritas por um modelo estatístico estimado que fosse capaz de explicar e prever possíveis efeitos da AP e ST sobre essa resposta.

Tabela 2. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental PZ. Os dados são média \pm desvio padrão, $n = 2$.

Ensaio	Variáveis Independentes*		Variável Resposta**
	AP (%)	TS (min)	PZ (mV)
1	55	38	-13.2 ± 0.44
2	55	38	$-13.4 \pm 0,80$
3	55	38	-14.2 ± 1.50
4	30	15	-11.9 ± 1.46
5	55	70	-12.9 ± 0.00
6	80	15	-13.1 ± 0.73
7	55	38	-14.8 ± 1.93
8	90	38	-15.4 ± 3.51
9	30	60	-13.7 ± 0.73
10	55	38	-14.6 ± 0.28
11	80	60	-13.0 ± 0.30
12	20	38	-12.7 ± 1.15
13	55	5	-15.1 ± 0.20

Análise de variância para a resposta potencial zeta.			
Resposta	Modelo	F _{aj} ***	R ²
PZ (mV)	$PZ = - 13.69 \pm 1.04$	-	-

Fonte: Os autores.

* AP: Amplitude da potência; TS: Tempo de sonicação. Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 10.4 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios foram executados em ordem randômica.

** PZ: Potencial zeta.

*** Valor de p para a falta de ajuste do modelo estatístico (não significativo para $p > 0.05$).

É importante salientar que todas as nanoemulsões produzidas no presente estudo, apresentaram potencial zeta negativo (Tabela 2), indicando a presença de moléculas portadoras de carga negativa na interface das gotículas de cinamaldeído que compõem a fase dispersa do sistema. Esse comportamento pode ser considerado atípico em sistemas coloidais cuja composição é restrita apenas a presença de uma fase orgânica predominantemente lipofílica e uma fase contínua constituída por água ultrapura e um tensoativo de natureza exclusivamente aniônica, a exemplo do tween 80. Valor semelhante foi reportado por Uthumpa, Indranupakorn e Asasutjarit. (2013),

que ao produzirem nanoemulsões com extrato de gengibre utilizando tensoativo aniônico, obtiveram PZ de -20.8 ± 0.4 mV.

A presença dessas cargas pode estar relacionada a adsorção na interface O/A de possíveis impurezas e /ou ácidos graxos livres, a exemplo do ácido oleico, derivado do tween 80, assim como hidroxilas (^-OH) resultantes da dissociação da água que ao orientarem-se próximo a interface da micela, contribuem para a redução da carga superficial do sistema (Gomes, Costa e Cunha 2018). Estudos da literatura clássica que contemplam e investigam os efeitos e mecanismos envolvidos na sonoquímica (Wood e Loomis 1927; Suslick, 1989; Riesz, e Kondo. 1992; Mason e Lorimer, 2002), dentre os quais, a formação de espécies químicas reativas, tais como hidroxilas (^-OH) e átomo de hidrogênio (H^+) em soluções aquosas sob aplicação de energia ultrassônica, discorrem acerca da dissociação das moléculas de água via indução por cavitação acústica, dado ao aumento de temperatura (500-15.000K) e pressão (100-5.000 atm) altamente localizadas durante os ciclos de implosão das microbolhas de gás e/ou vapor na fase contínua.

Nesse contexto, as medidas de dispersão amostral, podem ser utilizadas como recurso estatístico adicional para refinamento da compreensão dos fenômenos físico-químicos associados a distribuição matemática dos resultados. Dentre as medidas utilizadas, a amplitude, a variância e o desvio padrão estimados para o PZ dos ensaios corresponderam respectivamente aos valores 3.5, 1.09 e 1.04, os quais indicaram um grau de variabilidade sutil para o PZ entre os tratamentos obtidos sob diferentes combinações das variáveis operacionais (TS e AP) e porcentagens fixas dos componentes mássicos dos sistemas coloidais obtidos. Esse comportamento reforça a pressuposição de que a distribuição das cargas na superfície das nanoestruturas resultam de um conjunto de fatores e balanço de forças atrativas e repulsivas que encontram-se intimamente relacionadas a natureza em termos qualitativos (estrutura química e propriedades físico-químicas) e quantitativos (percentual mássico total) dos componentes da fase dispersa (composto lipofílico) e da fase contínua (tensoativo e água, por exemplo) do sistema coloidal, associada ainda aos efeitos químicos induzidos indiretamente nas estruturas pela cavitação acústica.

Logo, nos sistemas coloidais tipificados por composição fixa e ao mesmo tempo restrito a presença de tensoativos de natureza química aniônica, possíveis variações da combinação binomial do TS e da AP, passa a ser menos expressiva para o balanço

final das cargas presentes na interface O/A, comparativamente a natureza química dos componentes do sistema, os quais possuem uma contribuição mais efetiva e expressiva no balanço final das cargas na interface O/A.

3.1.2 Diâmetro hidrodinâmico (D_H)

As medidas de espalhamento de luz para a determinação do D_H das nanoemulsões foram influenciadas estatisticamente ($p < 0.05$) pelo efeito linear positivo e quadrático negativo da AP, no qual o modelo empírico ajustado encontra-se disposto na Tabela 3.

Tabela 3. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental D_H . Os dados são média \pm desvio padrão, $n = 2$.

Ensaio	Variáveis Independentes*		Variável Resposta**
	AP (%)	TS (min)	D_H (nm)
1	55	38	152.1 \pm 0.19
2	55	38	140,0 \pm 4.00
3	55	38	140,0 \pm 3.51
4	30	15	115.2 \pm 1.15
5	55	70	137.3 \pm 0.23
6	80	15	134.3 \pm 0.42
7	55	38	139.8 \pm 1.15
8	90	38	125.6 \pm 1.13
9	30	60	132.6 \pm 0.25
10	55	38	136.6 \pm 0.30
11	80	60	139.6 \pm 0.63
12	20	38	110.3 \pm 0.35
13	55	5	136.6 \pm 3.55

Análise de variância para a resposta diâmetro hidrodinâmico			
Resposta	Modelo***	F_{aj} ****	R^2
D_H (nm)	$D_H = 64.97 + 2.82 AP - 4.85 AP^2$	0.54	0.76

Fonte: Os autores.

* AP: Amplitude da potência; TS: Tempo de sonicação. Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 10.4 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios foram executados em ordem randômica.

** D_H : Potencial zeta.

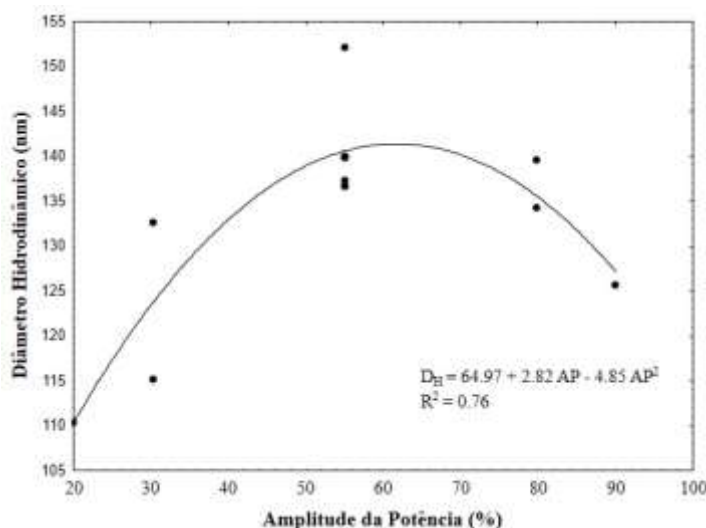
*** AP: Amplitude da potência; AP: Coeficiente linear; AP^2 : Coeficiente quadrático. As equações ajustadas e utilizadas para fins preditivos, quando possível, incluíram apenas os coeficientes significativos pelo teste t de Student ($p < 0.05$).

**** Valor de p para a falta de ajuste do modelo estatístico (não significativo para $p > 0.05$).

A Figura 1 representa graficamente o efeito da variação da AP no D_H médio dos ensaios exibidos pela matriz do DCCR. Inicialmente, é possível observar um comportamento tipicamente linear entre o D_H e a AP, previamente evidenciado pela relação empírica descrita anteriormente. Essa linearidade é caracterizada pelo incremento no D_H das nanoemulsões quase que diretamente proporcional ao aumento

da AP. No entanto, ao atingir uma AP próxima a 60%, o D_H passa a ser reduzido em função do aumento da AP.

Figura 1. Modelo estatístico polinomial de segunda ordem ajustado ($p < 0.05$) para o D_H das nanoemulsões do DCCR em função da variável preditora AP.



Fonte: Os autores.

Gaikwad e Pandit, (2008) relataram que para um intervalo de tempo fixo, à medida que a intensidade da potência nominal aplicada ao sistema coloidal aumenta, ocorre incremento no número de gotículas formadas, ou seja, maior retenção da fase dispersa na fase contínua. Eles atribuíram esse comportamento à extensão da cavitação acústica, uma vez que à medida que a potência aumenta, ocorre aumento direto da amplitude de pressão e temperatura, ambas responsáveis pela quebra, cisalhamento (estresse físico) e turbulência da fase lipofílica, além da redução da tensão interfacial e viscosidade do meio (alteração físico-química), facilitando assim a dispersão de uma fase na outra e com isso a formação de sistemas nanoestruturados.

No entanto, o presente estudo apresentou comportamento contrário, dado que nem sempre a extensão na incidência energética, por meio de maiores AP fornecidas ao sistema coloidal, resultou em nanoestruturas com D_H médios menores.

Uma explicação plausível e consistente com os resultados obtidos para o D_H , foi descrita por Jafari et al. (2008), os quais discorreram acerca do fenômeno de re-coalescência como consequente “over-processing”. Segundo esses autores, o aumento substancial do D_H em sistemas coloidais é induzido pelo fornecimento de energia acima do limiar crítico, o qual ao promover a formação de gotículas sem cobertura interfacial do tensoativo, tendem a reagrupar-se, dada a sua instabilidade

termodinâmica intrínseca, associada a alguns fatores, a citar a cobertura incompleta da interface pelo tensoativo presente na fase contínua, a turbulência de alta intensidade gerada pela energia sonoquímica, o que leva essas gotículas a colidirem umas com as outras, reagrupando-se e levando ao aumento do D_H . Eles afirmam ainda que cada colisão pode não levar necessariamente a re-coalescência, porém se o sistema não dispuser de tensoativo suficiente para cobrir toda a área interfacial, incluindo aquelas recém-formadas, estas gotículas tenderão a reagruparem-se, proporcionalmente a AP aplicada ao sistema.

Logo, pode-se concluir que o D_H final do sistema coloidal, consiste em um equilíbrio dinâmico entre a quebra e re-coalescência da fase dispersa (et al., 2006). Esse equilíbrio é fortemente influenciado diretamente pelo aporte energético fornecido ao sistema, ou seja, em processos que envolvem a nano-emulsificação assistida por ultrassom, a AP é um fator crítico a ser considerado, além dele, vale ressaltar que a quantidade e natureza química do tensoativo também impacta diretamente na extensão desse equilíbrio e demais fatores, tais como a temperatura do sistema, que influenciam propriedades como viscosidade, também impactam indiretamente no estabelecimento ou não desse equilíbrio dinâmico. Esse comportamento foi observado no presente estudo, dado que os menores valores para o D_H foram obtidos com a aplicação de AP correspondente ao extremo inferior (negativo) do DCCR, o qual correspondeu a 20% de AP. Enquanto os maiores D_H foram quantificados nas nanoemulsões produzidas com aplicação de AP próximas ao ponto central do delineamento, o qual correspondeu a 55%.

Isto significa que embora a entrada de energia durante a emulsificação tenha sido aumentada, as emulsões obtidas têm D_H maiores em vez de tamanhos menores esperados em decorrência do “over-processing”.

Sendo assim, pode-se inferir que nanoemulsões produzidas com cinemaldeído, água e tween 80 em proporções mássicas fixas, correspondentes a 3.44%, 95.95% e 0.61%, respectivamente e dentro do domínio experimental (AP 20-90%) investigado, o valor crítico para a AP correspondeu a intensidade da AP próximo a 20%. Com isso, valores de AP acima desse limiar e abaixo de 60%, induziram o “over-processing” levando a re-coalescência das gotículas formadas, os que possivelmente foi o responsável pelo incremento do D_H das nanoemulsões produzidas. Logo, menores valores de AP foram mais interessante para manter o equilíbrio do sistema, pois um

aumento adicional da AP possivelmente levou a maiores taxas de re-coalescência com o resultante aumento do D_H , especialmente pelo fato da quantidade de tensoativo utilizada ter sido fixa e possivelmente a formação de novas nanoestruturas acima do equilíbrio dinâmico, não puderem ser estabilizadas pelo tensoativo, dado à ausência de quantidade extra disponível deste e suficiente para cobrir toda a extensão interfacial das nanoestruturas recém formadas com o incremento da AP.

Portanto, quanto mais energia, maior a área interfacial e maior a quantidade de tensoativo necessário para reduzir a tensão e manter o sistema em equilíbrio dinâmico.

3.1.3 Índice de Polidispersidade (PDI)

As variações do PDI em resposta às condições operacionais dentro dos intervalos de AP e TS no processo de obtenção das nanoemulsões não foi estatisticamente significativa ($p > 0.05$) (Tabela 4), desse modo, as diferenças nos valores médios de PDI das nanoemulsões correspondentes aos ensaios 1-13 (Tabela 4) não puderam ser modeladas por uma relação empírica que explicasse estatisticamente $p < 0.05$ o efeito que as variáveis preditoras (AP e TS) exerceram na resposta obtida. O PDI apresentou valor médio de 0.181. Valores análogos a esse foram descritos por De Matos et al. (2018), que ao produzirem nanoemulsões com curcumina, obtiveram PDI médio < 0.20 .

Tabela 4. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental PDI. Os dados são média \pm desvio padrão, $n = 2$.

Ensaio	Variáveis Independentes*		Variável Resposta**
	AP (%)	TS (min)	PDI
1	55	38	0.179 \pm 0.00
2	55	38	0.198 \pm 0.00
3	55	38	0.176 \pm 0.00
4	30	15	0.176 \pm 0.00
5	55	70	0.176 \pm 0.00
6	80	15	0.168 \pm 0.00
7	55	38	0.185 \pm 0.00
8	90	38	0.171 \pm 0.00
9	30	60	0.184 \pm 0.00
10	55	38	0.179 \pm 0.00
11	80	60	0.185 \pm 0.00
12	20	38	0.186 \pm 0.00
13	55	5	0.194 \pm 0.00

Análise de variância para a resposta índice de polidispersidade			
Resposta	Modelo	F_{aj}^{***}	R^2
PDI	PDI = 0.181 \pm 0.008	-	-

Fonte: Os autores.

* AP: Amplitude da potência; TS: Tempo de sonicação. Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 10.4 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios foram executados em ordem randômica.

** PDI: Índice de polidispersidade.

*** Valor de p para a falta de ajuste do modelo estatístico (não significativo para $p > 0.05$).

Gul et al. (2018) discorreram que valores de PDI próximo de 0.05 correspondem a amostras com distribuição monodispersas, enquanto valores superiores a 0.70 apresentam forte indicativo de que o sistema coloidal apresenta uma distribuição de tamanho muito ampla.

A amplitude, a variância e o desvio padrão estimados para o PDI dos ensaios (Tabela 4) corresponderam respectivamente aos valores 0.026, 0.000073 e 0.0085, os quais indicaram um grau de variabilidade bastante estreito para o PDI entre os tratamentos. Diante do exposto, os resultados mostraram que as nanoemulsões elaboradas sob diferentes condições de AP e TS, independentemente do binômio AP versus TS utilizado em seu preparo, apresentaram de modo geral distribuição monomodais, indicando assim que essa propriedade não sofreu interferências das condições operacionais durante o preparo.

3.1.4 Compostos fenólicos Totais (CFT)

Assim como o PZ e o PDI, não foi possível propor um modelo para o CFT que ajustasse às variações dos dados experimentais obtidos e pudesse ser usado para fins preditivos. O valor médio do CFT correspondeu a 0.021 ± 0.001 mg GAE/100 g de amostra.

Como recurso complementar, a estatística descritiva apresentou medidas de dispersão amostral para amplitude, a variância e o desvio padrão estimados correspondentes, respectivamente aos valores 0.0052, 0.000002 e 0,0014. Esses resultados denotam a ausência de impacto efetivo das diferentes condições impostas pela combinação das variáveis (AP e TS) operacionais durante o processo de sonicação dos sistemas nanoemulsionados. Desse modo, pode-se inferir que os compostos fenólicos totais presentes no cinemaldeido mantiveram-se eficientemente retidos na fase dispersa, dado a ausência de variações expressivas em seu teor entre os ensaios (Tabela 5). Observação adicional pode ser feita quanto as vantagens na proposta dos mecanismos de entrega, à exemplo das nanoemulsões como sistemas coloidais contendo compostos bioativos termossensíveis, a exemplo dos fenólicos

totais presentes no cinemaldeído, os quais foram eficientemente preservados durante o processo de obtenção dessas nanoestruturas.

Tabela 5. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental CFT. Os dados são média \pm desvio padrão, n = 2.

Ensaio	Variáveis Independentes*		Variável Resposta**
	AP (%)	TS (min)	CFT (mg GAE/100 g)
1	55	38	0.024 \pm 0.00
2	55	38	0.022 \pm 0.00
3	55	38	0.021 \pm 0.00
4	30	15	0.019 \pm 0.00
5	55	70	0.023 \pm 0.00
6	80	15	0.020 \pm 0.00
7	55	38	0.022 \pm 0.00
8	90	38	0.022 \pm 0.00
9	30	60	0.022 \pm 0.00
10	55	38	0.021 \pm 0.00
11	80	60	0.020 \pm 0.00
12	20	38	0.019 \pm 0.00
13	55	5	0.020 \pm 0.00

Análise de variância para a resposta compostos fenólicos totais			
Resposta	Modelo	F _{aj} ***	R ²
CFT	CFT = 0.021 \pm 0.001	-	-

Fonte: Os autores.

* AP: Amplitude da potência; TS: Tempo de sonicação. Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 10.4 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios foram executados em ordem randômica.

** CFT: Compostos fenólicos totais.

*** Valor de p para a falta de ajuste do modelo estatístico (não significativo para $p > 0.05$).

3.1.5 Turbidez (T)

A turbidez das nanoemulsões (Tabela 2) pode ser descrita pela relação empírica funcional do efeito linear positivo da AP e efeito quadrático negativo da AP (Tabela 6).

Tabela 6. Matriz decodificada do DCCR e Análise de Variância para o ajuste do modelo estatístico referente a resposta experimental T. Os dados são média \pm desvio padrão, n = 2.

Ensaio	Variáveis Independentes*		Variável Resposta**
	AP (%)	TS (min)	T (m ⁻¹)
1	55	38	535.448 \pm 5.75
2	55	38	370.399 \pm 14.48
3	55	38	414.540 \pm 15.23
4	30	15	234.138 \pm 14.49
5	55	70	360.803 \pm 8.79
6	80	15	308.986 \pm 11.99
7	55	38	437.570 \pm 19.94
8	90	38	291.713 \pm 13.30
9	30	60	385.753 \pm 11.52
10	55	38	374.238 \pm 9.97

11	80	60	335.854 ± 18.51
12	20	38	232.219 ± 11.99
13	55	5	376.157 ± 25.96
Análise de variância para a resposta índice de polidispersidade			
Resposta	Modelo ^{***}	F _{aj} ^{****}	R ²
T	T = 16.77 + 0.57 AP – 3.10 AP ²	0.68	0.55

Fonte: Os autores.

* AP: Amplitude da potência; TS: Tempo de sonicação. Os dados foram analisados estatisticamente pelo Software Statistica, versão 10.4 com a matriz decodificada do DCCR e os ensaios foram executados em ordem randômica.

** T: Turbidez (m⁻¹).

*** AP: Amplitude da potência; AP: Coeficiente linear; AP²: Coeficiente quadrático. As equações ajustadas e utilizadas para fins preditivos, quando possível, incluíram apenas os coeficientes significativos pelo teste t de Student (p < 0.05).

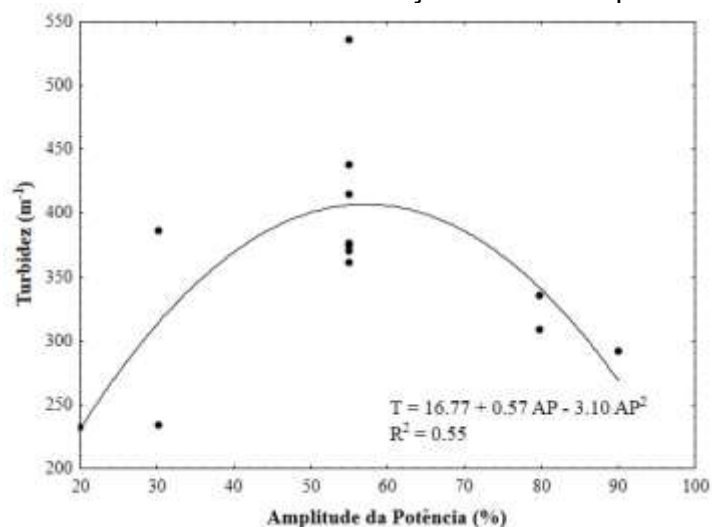
**** Valor de p para a falta de ajuste do modelo estatístico (não significativo para p > 0.05).

Apesar do efeito linear da AP não ter sido estatisticamente significativo (p > 0.05) para a resposta T, ele foi adicionado ao modelo em razão do princípio da hierarquia, descrito por Montgomery (2001) como um postulado em que quando um termo de ordem superior for mantido no modelo, o de ordem inferior que o compõem também deverá ser mantido. Logo, o modelo matemático de segunda ordem estimado, ajustado e proposto para T, contemplou concomitantemente o efeito não significativo (p > 0.05) da AP linear, dado a existência de efeito significativo (p < 0.05) no termo de ordem superior, correspondente a AP².

A Figura 2A apresenta o comportamento da T expresso graficamente a partir do seu modelo ajustado (p < 0.05). A similaridade em termos de perfil gráfico entre o D_H e a T não é ao acaso, ambas as respostas, supostamente estão fortemente correlacionas. Tendência semelhante foi descrita por Qui et al. (2022), os quais afirmaram que quanto maior o D_H, maior será a T da nanoemulsão. Zhang, Peppard e Reineccius. (2015) explicam que para sistemas coloidais em escala nanométrica, as dimensões da fase particulada são muito menores do que o comprimento de onda da luz (r << λ), ocasionando espalhamento de luz suave e, portanto, baixa turbidez.

Assim, os menores valores médios de T foram obtidos com a aplicação de menor aporte energético ao sistema coloidal, ou seja, valores de AP próximo ao limite inferior do DCCR são mais apropriados para a obtenção de nanoemulsões mais límpidas (Figura 2B) e cineticamente mais estáveis.

Figura 2A. Modelo estatístico polinomial de segunda ordem ajustado ($p < 0.05$) para a T das nanoemulsões do DCCR em função da variável preditora AP.



Fonte: Os autores.

Figura 2B. Imagem das nanoemulsões* dispersas na água desionizada antes da análise de turbidez.



Fonte: Os autores

* Ensaios do DCCR com as nanoemulsões organizadas sequencialmente da esquerda para a direita, seguindo a ordem 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13, respectivamente.

3.2 Estudo comparativo dos sistemas coloidais em etapas distintas do protocolo experimental de obtenção

A Tabela 7 apresenta os resultados médios do teste de Tukey aplicado aos resultados físico-químicos (PZ, D_H , PDI, CFT e T) das nanoemulsões intituladas controles A e B, obtidas em etapas sequenciais do processo de emulsificação por homogeneização mecânica de baixo e alto aporte energético, respectivamente.

O teste de Tukey (Tabela 4) revelou diferença estatisticamente significativa ($p < 0.05$) entre os controles A e B para os valores médios correspondentes ao PZ, D_H ,

PDI e T, respectivamente. Esses resultados denotam uma forte evidência do impacto que o aporte energético, assim como as forças de cisalhamento às quais estão diretamente correlacionadas à quantidade de energia fornecida ao sistema durante a homogeneização, resultam em nanoemulsões com perfis físico-químicos distintos e possivelmente com níveis de estabilidade cinética e termodinâmica variáveis. Diante do exposto, é possível inferir que o sistema coloidal correspondente ao controle A, comparativamente ao controle B, apresentou menor espectro para a estabilidade cinética e termodinâmica, dado a sua maior contribuição em termos de D_H , PDI e T, aliado ainda a uma menor contribuição em módulo para o PZ que o controle B.

A ausência de diferença estatisticamente significativa ($p > 0.05$) para o teor de TPC entre as nanoemulsões controles A-B estar de acordo com o comportamento esperado, dado ao percentual mássico fixo e idêntico do composto bioativo cinemaldeido na formulação das nanoemulsões. Esses resultados indicam ainda que independente do aporte energético e conseqüentemente do mecanismo de estresse aplicado ao sistema coloidal, a quantidade do componente lipofílico a ser nanoemulsionado permaneceu invariável, não tendo sofrido impacto significativo ($p < 0.05$) do método de obtenção.

Tabela 7. Teste de Tukey a 95% de probabilidade para os valores médios da caracterização físico-química dos sistemas coloidais em diferentes etapas do protocolo experimental de obtenção. Os dados são média \pm desvio padrão, $n = 2$.

Amostra*	Caracterização**				
	PZ (mV)	D_H (nm)	PDI	CFT (mg GAE/100 g)	T (m^{-1})
Controle A	-8.64 ± 0.52^b	296.47 ± 88.97^a	0.749 ± 0.24^a	0.014 ± 0.00^a	552.720 ± 20.76^a
Controle B	$-15,9 \pm 1.13^a$	151.48 ± 11.70^b	0.269 ± 0.01^b	0.016 ± 0.00^a	178.483 ± 11.52^b

Fonte: Os autores.

* Controle A: Nanoemulsão obtida com a aplicação de baixa energia em que a emulsificação resultou da homogeneização do sistema em chapa aquecedora com o auxílio de agitador magnético a 14.400 rpm durante 60 min. Controle B: Nanoemulsão obtida em duas etapas consecutivas de homogeneização, a primeira em chapa aquecedora a 14.400 rpm /60 min (baixa energia), somado a etapa seguinte em ultra-turrax a 20.000rpm/5min (alta energia).

** PZ: Potencial zeta; D_H : Diâmetro hidrodinâmico; PDI: Índice de polidispersidade; CFT: Compostos fenólicos totais; T: Turbidez. Os resultados da caracterização analítica foram obtidos com duas repetições e cada repetição foi realizada em triplicata e expressa como média \pm desvio padrão.

**Valores médios seguidos com letras diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos ao nível de 0.05% de significância pelo teste de Tukey.

3.3 Atividade antibacteriana das nanoemulsões *in-vitro*

O cinemaldeido é um composto bioativo descrito na literatura como agente antimicrobiano eficaz na inibição do crescimento microbiológico de bactéria e fungos

(Louis et al., 2021). Quando esse antimicrobiano natural é retido na fase contínua das nanoemulsões, a biodisponibilidade dele nos fenômenos de transporte mássico, sobretudo via difusão para o interior da célula microbiana, é maximizado, especialmente em virtude do reduzido D_H desse composto quando presente em sistemas coloidais. Tornando possível essas trocas mássicas através de uma microestrutura porosa presente de modo geral nas células bacterianas, sem que para isso seja necessário demanda energética expressiva. No entanto, é importante salientar que as estruturas de entrega, a exemplo das nanoemulsões tornam o composto lipofílico distribuído ao longo da fase contínua em uma espécie de gotículas cuja tensão interfacial foi reduzida pela presença do tensoativo tween 80. Desse modo, é importante destacar que de modo geral, especialmente nos ensaios microbiológicos *in-vitro*, em que os fatores externos são controlados e possíveis fontes de erro aleatório são minimizadas, os processos difusivos nos sistemas coloidais apresentam uma interdependência cinética maior e a taxa de liberação dos compostos bioativos podem ser consideradas menores logo após a obtenção desses sistemas.

Os valores médios para os diâmetros dos halos de inibição encontram-se dispostos na Tabela 8. De modo geral, esses resultados analíticos serviram para mensurar o quanto cada nanoemulsão foi eficiente na atividade antimicrobiana das bactérias gram positivas e gram negativas utilizadas, e desse modo, indiretamente inferir o quanto a combinação do binômio ST e AP impactou na eficiência antimicrobiana de cada nanoemulsão dos ensaios propostos pelo DCCR e nas nanoemulsões controles A-B.

Tabela 8. Diâmetro médio dos halos de inibição para a *Pseudomonas aeruginosa*, a *Escherichia coli*, a *Staphylococcus aureus*, a *Listeria innocua* e a *Salmonella choleraesuis*. Os dados são média \pm desvio padrão, n = 2.

Nanoemulsão	Halo de inibição (cm)*				
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Listeria innocua</i>	<i>Salmonella choleraesuis</i>
Ensaio 1	1.65 \pm 0.05 ^{bBA}	1.40 \pm 0.10 ^{AB}	2.05 \pm 0.15 ^{aA}	1.50 \pm 0.00 ^{aB}	1.48 \pm 0.03 ^{cbAB}
Ensaio 2	1.75 \pm 0.07 ^{bA}	1.40 \pm 0.00 ^{aA}	1.95 \pm 0.35 ^{aA}	1.63 \pm 0.18 ^{aA}	1.53 \pm 0.18 ^{cbA}
Ensaio 3	2.05 \pm 0.05 ^{baA}	1.25 \pm 0.05 ^{aC}	1.75 \pm 0.15 ^{aBA}	1.65 \pm 0.05 ^{aCBA}	1.60 \pm 0.00 ^{cbCB}
Ensaio 4	1.90 \pm 0.14 ^{baA}	1.50 \pm 0.28 ^{aA}	1.95 \pm 0.07 ^{aA}	1.55 \pm 0.07 ^{aA}	1.83 \pm 0.04 ^{baA}
Ensaio 5	1.90 \pm 0.00 ^{baA}	1.45 \pm 0.05 ^{aA}	1.80 \pm 0.20 ^{aA}	1.78 \pm 0.03 ^{aA}	1.35 \pm 0.15 ^{cbA}
Ensaio 6	1.95 \pm 0.35 ^{baA}	1.50 \pm 0.28 ^{aA}	1.95 \pm 0.21 ^{aA}	1.65 \pm 0.07 ^{aA}	1.33 \pm 0.11 ^{CA}
Ensaio 7	1.95 \pm 0.05 ^{baA}	1.55 \pm 0.25 ^{aA}	1.80 \pm 0.20 ^{aA}	1.58 \pm 0.27 ^{aA}	1.60 \pm 0.10 ^{cbA}
Ensaio 8	1.85 \pm 0.07 ^{baBA}	1.20 \pm 0.00 ^{aC}	2.25 \pm 0.07 ^{aA}	1.55 \pm 0.21 ^{aBC}	1.88 \pm 0.11 ^{aBA}
Ensaio 9	2.45 \pm 0.25 ^{aA}	1.30 \pm 0.10 ^{aC}	2.15 \pm 0.05 ^{aBA}	1.50 \pm 0.10 ^{aCB}	1.40 \pm 0.15 ^{cbCB}
Ensaio 10	2.10 \pm 0.14 ^{baBA}	1.70 \pm 0.28 ^{aBA}	2.30 \pm 0.14 ^{aA}	1.53 \pm 0.04 ^{aB}	1.48 \pm 0.04 ^{cbAB}
Ensaio 11	2.05 \pm 0.15 ^{baBA}	1.50 \pm 0.00 ^{aB}	2.45 \pm 0.25 ^{aA}	1.63 \pm 0.02 ^{aB}	1.43 \pm 0.03 ^{cbAB}
Ensaio 12	1.60 \pm 0.14 ^{bBA}	1.60 \pm 0.00 ^{aBA}	2.20 \pm 0.28 ^{aA}	1.60 \pm 0.28 ^{aBA}	1.35 \pm 0.07 ^{cbB}
Ensaio 13	1.60 \pm 0.10 ^{bCB}	1.30 \pm 0.00 ^{aC}	2.00 \pm 0.00 ^{aA}	1.73 \pm 0.08 ^{aBA}	1.48 \pm 0.03 ^{cbCB}
Controle A	1.65 \pm 0.07 ^{bA}	1.33 \pm 0.15 ^{aA}	2.10 \pm 0.36 ^{aA}	1.20 \pm 0.28 ^{aA}	1.30 \pm 0.00 ^{CA}
Controle B	1.65 \pm 0.21 ^{bBA}	1.35 \pm 0.07 ^{aB}	2.30 \pm 0.17 ^{aA}	1.38 \pm 0.11 ^{aB}	1.15 \pm 0.21 ^{CB}

Fonte: Os autores.

* Os valores médios dos halos de inibição foram obtidos como a média de 2 repetições conduzidas em duplicada, expressos como mean \pm SD, n = 2.

* Valores médios seguidos com letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos ao nível de 0.05% de significância pelo teste de Tukey.

Todas as nanoemulsões, independentemente das condições operacionais utilizadas no processo de obtenção, apresentaram zona de inibição para as bactérias avaliadas. O valor médio do halo de inibição para a *Pseudomonas aeruginosa* (PA), a *Escherichia coli* (EC), a *Staphylococcus aureus* (SA), a *Listeria innocua* (LI) e a *Salmonella choleraesuis* (SC), variou entre 1.60 - 2.45; 1.20 – 1.70; 1.75 – 2.45; 1.20 – 1.78 e 1.15 – 1.88 cm, respectivamente. Considerando as perdas do cinamaldeído por volatilização e ou oxidação desprezíveis durante o processo de preparo das nanoemulsões, é importante salientar que este composto contribuiu de maneira fixa com 3.44% (m/m) da massa total das nanoemulsões, logo, é possível mensurar teoricamente, e com base na monodispersidade que as nanoemulsões apresentaram, que cada alíquota de nanoemulsão utilizada para os ensaios antibacterianos, continha aproximadamente cerca de 6.88×10^{-4} g de cinamaldeído. O que nos leva a concluir a potência antibacteriana que esse composto exerce, mesmo quando presente em quantidades mínimas.

Em condições *in-vivo*, a exemplo da utilização das nanoemulsões em alimentos, possivelmente essa liberação controlada dos compostos bioativos retidos na fase contínua de uma nanoestrutura de entrega passam a apresentar taxas de transferência mássica variadas e interdependentes diretamente das condições intrínsecas do alimento, a exemplo do pH, acidez total, composição centesimal, assim como também do ambiente, a exemplo da temperatura, umidade relativa, luz, enfim, previsões acerca da efetividade dos compostos antimicrobianos, a exemplo do cinamaldeído em sistemas nanoemulsionados podem e devem ser realizadas levando em consideração as condições operacionais para obtenção desses sistemas e a matriz alimentícia, bem como o ambiente em que esse alimento deverá ser armazenado.

Conforme esperado, todas as nanoemulsões correspondentes aos pontos centrais, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p > 0.05$) pelo teste de Tukey, para um mesmo grupo de bactérias. Demonstrando dessa forma excelente reprodutibilidade das condições operacionais utilizadas.

Para a *Pseudomonas aeruginosa*, a atividade antibacteriana do sistema de entrega produzido de acordo com o ensaio 9 (30% e 60 min) apresentou o maior valor médio para a zona de inibição, tendo o mesmo correspondido a 2.45 cm e diferido ($p < 0.05$) das amostras correspondentes aos ensaios 1, 2, 12, 13 e controles A-B,

respectivamente, enquanto para a *Salmonella choleraesuis* o ensaio 8 (90% e 38 min) exibiu o maior halo médio, com valor de 1.88 cm e ao mesmo tempo tendo este diferido significativamente ($p < 0.05$) dos ensaios 5, 6, 12 e dos controles A-B. Em contrapartida, não foi observado nenhuma diferença significativa ($p > 0.05$) entre os ensaios para a *Escherichia coli*, o *Staphylococcus aureus* e a *Listeria innocua*. Esses resultados sugerem que a sensibilidade bacteriana para os sistemas de entrega em escala nanométrica obtidos sob diferentes condições operacionais foi praticamente a mesma. Uma explicação plausível para esse comportamento, consiste no fato da pouca ou nenhuma variabilidade no teor de compostos fenólicos totais ao final do processo de produção das nanoemulsões, indicando uma manutenção nos percentuais mássicos teóricos fixos do agente bioativo cinamaldeído para todos os ensaios do delineamento, assim como também dos controles A-B.

Os contrastes analisados para as nanoemulsões obtidas em condições operacionais fixas (dentro de um mesmo ensaio), porém entre os diferentes grupos de bactérias, indicaram de modo geral comportamentos distintos, quanto aos diferentes níveis de sensibilidade bacteriana ao cinamaldeído, o que supostamente está relacionado às particularidades e especificidades de cada bactéria, especialmente no que tange a sua morfologia, composição e estrutura celular, os quais impactam diretamente em seus mecanismos de resistência aos antimicrobianos.

As nanoemulsões obtidas em condições análogas do processo (ensaios 1, 2, 3, 7 e 10), as quais corresponderam aos pontos centrais do delineamento, apresentaram, como esperado, níveis semelhantes de sensibilidade bacteriana para um mesmo grupo de bactérias. De modo geral, a sensibilidade ao cinamaldeído presente nas nanoemulsões correspondes a esses ensaios, foi maior e indistinguíveis ($p < 0.05$) para *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, comparativamente a *Listeria innocua*, *Salmonella choleraesuis* e *Escherichia coli*, respectivamente.

Apesar da nanoemulsão obtida conforme o ensaio 4, não ter apresentado diferença significativa ($p < 0.05$) quanto a atividade bacteriana entre as diferentes cepas, foi possível observar níveis de sensibilidade ao cinamaldeído na seguinte ordem decrescente de gradação, tomando como base os valores médios das zonas de inibição: $AS > PA > SC > LI > EC$, respectivamente. Comportamento semelhante

foi observado para a nanoemulsão produzida conforme os ensaios 5, 6 e controle A, respectivamente.

O *Staphylococcus aureus*, a *Salmonella choleraesuis* e a *Pseudomonas aeruginosa* não diferiram ($p > 0.05$) entre se quanto a nanoemulsão obtida conforme ensaio 8, tendo apresentado valores médios das zonas de inibição na seguinte ordem decrescente $SA > SC > PA$, respectivamente, enquanto diferença significativa ($p < 0.05$) para a sensibilidade ao cinamaldeído foi constatada entre o grupo composto por *Staphylococcus aureus* e *Salmonella choleraesuis*, respectivamente e o grupo formado por *Listeria innocua* e *Escherichia coli*.

As nanoemulsões produzidas de acordo com os ensaios 9, 11 e 15 apresentaram, respectivamente, comportamentos análogos quanto a atividade dessas bactérias contra o cinamaldeído presente nesses sistemas coloidais. De modo geral, não foi possível identificar diferenças entre *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* ($p > 0.05$), no entanto, o oposto a isso ($p < 0.05$) ocorreu entre esse grupo de bactérias (AS e PA) e o grupo composto por *Listeria innocua*, *Salmonella choleraesuis* e *Escherichia coli*, respectivamente.

A sensibilidade antibacteriana ao cinamaldeído presente na nanoemulsão obtida conforme o ensaio 12, foi identificada como não significativa ($p > 0.05$) para o grupo composto concomitantemente por *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria innocua* e *Escherichia coli*. Diferenças ($p < 0.05$) foram constatadas somente entre *Staphylococcus aureus* e *Salmonella choleraesuis*.

O grupo de bactérias composto por *Staphylococcus aureus* e *Listeria innocua*, não diferiram ($p > 0.05$), quanto a sensibilidade dessas bactérias ao cinamaldeído presente na nanoemulsão produzida conforme o ensaio 13. Comportamento oposto a esse foi identificado ($p < 0.05$) entre *Staphylococcus aureus* e o grupo integralizado por *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella choleraesuis*.

Com base nos resultados descritos para as comparações múltiplas qualitativas, entre as diferentes bactérias para as nanoemulsões obtidas em condições idênticas do processo, é possível inferir, de modo genérico, que mesmo entre os diferentes ensaios, as bactérias apresentaram uma tendência na atividade antibacteriana relativamente semelhante. Essa tendência, descrita por uma maior sensibilidade ao cinamaldeído por parte do *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* foi praticamente oposta a menor sensibilidade ao cinamaldeído, quase sempre

apresentada pela *Listeria innocua*, *Salmonella choleraesuis* e *Escherichia coli*. Nos extremos, quase sempre o cinamaldeído incorporado às nanoemulsões promoveu uma maior sensibilidade no *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, tipificados, respectivamente como bactérias gram-positiva e gram-negativa e menor sensibilidade pelas bactérias gram-negativas *Salmonella choleraesuis* e *Escherichia coli*, respectivamente.

Com exceção da *Pseudomonas aeruginosa*, esse comportamento corrobora com o esperado, pois em teoria, esperava-se que maiores zonas de inibição, as quais correspondem a uma maior sensibilidade da bactéria ao agente antibacteriano, fossem identificadas em bactérias gram-positivas, sendo o comportamento contrário idealmente suposto para as bactérias gram-negativas. Possivelmente, essa maior sensibilidade à presença do composto antimicrobiano em bactérias gram-positivas pode estar associada às propriedades da parede celular. A parede celular das bactérias Gram-negativas é mais complexa, devido à presença de uma membrana externa, composta principalmente de lipopolissacarídeos, além de uma fina camada de peptidoglicano (< 10 nm). Em contrapartida, as bactérias Gram-positivas têm parede celular de peptidoglicano espessa, no entanto, porosa (20-80 nm) (Noori, Zeynali, Almasi, 2018; Varghese e Balachandran, 2021). Assim, a membrana externa das bactérias Gram-negativas atua como uma barreira de permeabilidade, de modo que os processos difusivos do cinamaldeído retido nas nanoemulsões para o interior da célula foram reduzidos.

No entanto, comportamento atípico foi observado para a *Pseudomonas aeruginosa*, que apesar de ser uma bactéria gram-negativa e supostamente mais resistente e menos sensível a presença de agente antimicrobianos. Esse comportamento, denota possivelmente a ocorrência de mecanismos de resistência bacteriana muito específicos e intrínsecos a cada microorganismo para o antimicrobiano em estudo, os quais podem não estar relacionados somente as diferenças na composição da parede celular das bactérias e ao mesmo tempo podem ter sido decisivas quanto aos processos difusivos passivos e ativos envolvidos nos mecanismos de resistência antibacteriana na presença das nanoemulsões produzidas.

3.4 Correlação de Pearson

Os resultados para a correlação entre as propriedades coloidais, ópticas, composição bioativa e atividade antibacteriana *in-vitro* das nanoemulsões do DCCR são apresentadas na Tabela 9.

O diâmetro hidrodinâmico (D_H) apresentou uma correlação moderada positiva ($r = 0.676$) com o teor de compostos fenólicos totais (CFT) e forte positiva ($r = 0.903$) com a turbidez das nanoemulsões. O CFT correlacionou-se com a turbidez de forma positiva e moderada ($r = 0.732$). Esses resultados confirmam de modo satisfatório o comportamento previamente hipotetizado nos itens 3.1.2; 3.1.4 e 3.1.5, pois mostram a relação de interdependência positiva entre as propriedades cinética e óptica e a composição fenólica total das nanoemulsões.

Tabela 9. Correlação de Pearson (r) entre as propriedades** coloidais, ópticas, composição bioativa e atividade antibacteriana *in-vitro* das nanoemulsões do DCCR.

	PZ	D _H	PDI	CFT	T	PA	EC	AS	LI	SC
PZ	1.000	-0.293	-0.095	-0.317	-0.331	-0.047	0.365	-0.041	0.024	-0.270
D _H		1.000	0.128	0.676*	0.903*	0.100	-0.180	-0.192	0.088	-0.247
PDI			1.000	-0.057	0.162	-0.263	0.024	0.062	0.139	-0.206
CFT				1.000	0.732*	0.079	-0.372	-0.136	-0.142	-0.049
T					1.000	0.063	-0.193	-0.269	-0.129	-0.180
PA						1.000	-0.033	0.130	-0.303	-0.056
EC							1.000	0.207	-0.103	-0.354
SA								1.000	-0.415	-0.054
LI									1.000	-0.340
SC										1.000

Fonte: Os autores

* A correlação foi estabelecida pelo método de Pearson. * indica correlação estatisticamente significativa ao nível de 0.05% de significância.

** PA: *Pseudomonas aeruginosa*; EC: *Escherichia coli*; SA: *Staphylococcus aureus*; LI: *Listeria innocua* e SC: *Salmonella choleraesuis*; PZ: Potencial zeta; D_H: Diâmetro hidrodinâmico; PDI: Índice de polidispersidade; CFT: Compostos fenólicos totais; T: Turbidez.

Tendência semelhante foi reportada por Qi et al. (2022), os quais constataram, que nanoemulsões de D-limoneno produzidas por homogeneização por alta pressão apresentaram menor diâmetro hidrodinâmico e menor turbidez. Eles inferiram que maiores valores para o D_H ocasionam fenômenos de desestabilização, a exemplo da coalescência, e estes fenômenos impactam diretamente na redução da turbidez dos sistemas avaliados.

Ao mesmo tempo, o aumento da turbidez correlacionou-se positivamente com os teores de compostos fenólicos totais, os quais, nestas condições encontram-se supostamente mais disponíveis e menos retidos na fase contínua do sistema coloidal. A relação inversa provavelmente se dá pela maior ocorrência de espalhamento de luz uv/vis ao incidir nas amostras contendo frações livres de cinamaldeído.

4. Conclusões

Os sistemas coloidais produzidos no presente estudo, apresentaram-se monodispersos e dentro da escala nanométrica esperada, independentemente do binômio de tempo de sonicação e amplitude da potência utilizada. A metodologia de superfície de resposta por meio do delineamento composto central rotacional foi uma ferramenta útil e eficiente para a determinação das condições ideais do processo assistido por ultrassom das nanoemulsões de cinamaldeído. Os resultados sugeriram que a AP foi a única variável preditora a exercer efeito significativo ($p < 0.05$), tendo influenciado de maneira crítica o D_H e a T dos sistemas obtidos.

Verificou-se que nanoemulsões potencialmente mais estáveis em termos cinéticos, foram obtidas com amplitude de potência correspondente a 20%, independentemente do tempo requerido para o processo de sonicação, apresentando menores valores de D_H e T. Assim, o uso de menores tempos de sonicação torna-se mais econômico do ponto de vista energético.

Todas as nanoemulsões preservaram de modo satisfatório o teor de compostos fenólicos totais durante o protocolo analítico experimental produtivo e mantiveram assim a efetividade contra o crescimento de *Pseudomonas aeruginosa*, a *Escherichia coli*, a *Staphylococcus aureus*, a *Listeria innocua* e a *Salmonella choleraesuis*.

Foi possível confirmar estatisticamente ($p < 0.05$) que maiores valores de D_H ocasionam uma redução na transparência das nanoemulsões, tornando-as mais susceptíveis aos fenômenos de desestabilização. Ao mesmo tempo que o aumento da turbidez promove um incremento na quantificação dos teores de compostos

fenólicos totais (CFT), supostamente livres e mais disponíveis para as reações envolvidas na quantificação desse composto bioativo.

As nanoemulsões de cinemaldeído assistidas por ultrassom são uma alternativa robusta e energeticamente atrativa a ser utilizada especialmente na indústria de alimentos, visto que seu processo de obtenção requer um baixo aporte energético e tempo reduzido de sonicação. Aliado a isso, a demanda expressiva dos consumidores por produtos de elevada qualidade nutracêutica e a potencial segurança que esses sistemas coloidais podem oferecer à matriz alimentícia em termos microbiológicos para o consumo humano, tem se tornado cada vez mais um atrativo emergente a ser explorado.

5. Referências

- Abbas, S., Hayat, K., Karangwa, E., Bashari, M., & Zhang, X. (2013). An overview of ultrasound-assisted food-grade nanoemulsions. *Food Engineering Reviews*, 5(3), 139-157. doi 10.1007/s12393-013-9066-3
- Balaguer, M. P., Lopez-Carballo, G., Catala, R., Gavara, R., & Hernandez-Munoz, P. (2013). Antifungal properties of gliadin films incorporating cinnamaldehyde and application in active food packaging of bread and cheese spread foodstuffs. *International journal of food microbiology*, 166 (3), 369 - 377. doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2013.08.012
- Bhattacharya, B., Narain, V., & Bondesson, M. (2021). E-cigarette vaping liquids and the flavoring chemical cinnamaldehyde perturb bone, cartilage and vascular development in zebrafish embryos. *Aquatic Toxicology*, 240, 105995. doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105995
- Buglak, N., & Bahnsen, E. M. (2018). Cinnamic aldehyde increases antioxidant defenses in vascular smooth muscle cells after injury. *Free Radical Biology and Medicine*, 128, S22. doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.10.005
- Chen, W., Xia, S., & Xiao, C. (2022). Complex coacervation microcapsules by tannic acid crosslinking prolong the antifungal activity of cinnamaldehyde against *Aspergillus brasiliensis*. *Food Bioscience*, 47, 101686. doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101686
- CLSI. (2012). Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). **Performance standards for antimicrobial susceptibility testing: 22st informational supplement (M100–S22)**. CLSI, Wayne.
- Cocchiara, J., Letizia, C. S., Lalko, J., Lapczynski, A., & Api, A. M. (2005). Fragrance material review on cinnamaldehyde. *Food and chemical toxicology*, 43(6), 867-923. doi.org/10.1016/j.fct.2004.09.014
- Cui, H., Tang, C., Wu, S., McClements, D. J., Liu, S., Li, B., & Li, Y. (2022). Fabrication of chitosan-cinnamaldehyde-glycerol monolaurate bigels with dual gelling effects and

application as cream analogs. *Food Chemistry*, 384, 132589. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132589

De Matos, R. P. A., Calmon, M. F., Amantino, C. F., Villa, L. L., Primo, F. L., Tedesco, A. C., & Rahal, P. (2018). Effect of curcumin-nanoemulsion associated with photodynamic therapy in cervical carcinoma cell lines. *BioMed research international*, 2018. doi: [10.1155/2018/4057959](https://doi.org/10.1155/2018/4057959)

De Oliveira, T. V., de Freitas, P. A. V., Pola, C. C., da Silva, J. O. R., Diaz, L. D. A., Ferreira, S. O., & de FF Soares, N. (2020). Development and optimization of antimicrobial active films produced with a reinforced and compatibilized biodegradable polymers. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100459. doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100459

Doost, A. S., Nasrabadi, M. N., Kassozi, V., Nakisozi, H., & Van der Meeren, P. (2020). Recent advances in food colloidal delivery systems for essential oils and their main components. *Trends in Food Science & Technology*, 99, 474-486. doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.037

Doyle, A. A., & Stephens, J. C. (2019). A review of cinnamaldehyde and its derivatives as antibacterial agents. *Fitoterapia*, 139, 104405. doi.org/10.1016/j.fitote.2019.104405

Falleh, H., Jemaa, M. B., Neves, M. A., Isoda, H., Nakajima, M., & Ksouri, R. (2021). Peppermint and Myrtle nanoemulsions: Formulation, stability, and antimicrobial activity. *LWT*, 152, 112377. doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112377

Gaikwad, S. G., & Pandit, A. B. (2008). Ultrasound emulsification: effect of ultrasonic and physicochemical properties on dispersed phase volume and droplet size. *Ultrasonics sonochemistry*, 15(4), 554-563. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.06.011

Gauthier, G., & Capron, I. (2021). Pickering nanoemulsions: an overview of manufacturing processes, formulations, and applications. *JCIS Open*, 4, 100036. doi.org/10.1016/j.jciso.2021.100036

Gogate, P. R., & Kabadi, A. M. (2009). A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, 44(1), 60-72. doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006

Gomes, A., Costa, A. L. R., & Cunha, R. L. (2018). Impact of oil type and WPI/Tween 80 ratio at the oil-water interface: Adsorption, interfacial rheology and emulsion features. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 164, 272-280. doi: [10.1016/j.colsurfb.2018.01.032](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.01.032)

Gul, O., Saricaoglu, F. T., Besir, A., Atalar, I., & Yazici, F. (2018). Effect of ultrasound treatment on the properties of nano-emulsion films obtained from hazelnut meal protein and clove essential oil. *Ultrasonics sonochemistry*, 41, 466-474. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.10.011

Gupta, A., Eral, H. B., Hatton, T. A., & Doyle, P. S. (2016). Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft matter*, 12(11), 2826-2841. doi: [10.1039/C5SM02958A](https://doi.org/10.1039/C5SM02958A)

Hou, K., Xu, Y., Cen, K., Gao, C., Feng, X., & Tang, X. (2021). Nanoemulsion of cinnamon essential oil Co-emulsified with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Tween-80:

Antibacterial activity, stability and slow release performance. *Food Bioscience*, 43, 101232. doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101232

Jafari, S. M., Assadpoor, E., He, Y., & Bhandari, B. (2008). Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food hydrocolloids*, 22 (7), 1191-1202. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.09.006

Karim, M., Fathi, M., & Soleimani-Zad, S. (2021). Nanoencapsulation of cinnamic aldehyde using zein nanofibers by novel needle-less electrospinning: Production, characterization and their application to reduce nitrite in sausages. *Journal of Food Engineering*, 288, 110140. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110140

Kim, H. O., Park, S. W., & Park, H. D. (2004). Inactivation of Escherichia coli O157: H7 by cinnamic aldehyde purified from Cinnamomum cassia shoot. *Food Microbiology*, 21(1), 105-110. [doi.org/10.1016/S0740-0020\(03\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0740-0020(03)00010-8)

Komaiko, J., & McClements, D. J. (2015). Low-energy formation of edible nanoemulsions by spontaneous emulsification: Factors influencing particle size. *Journal of food engineering*, 146, 122-128. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.09.003

Li, M. K., & Fogler, H. S. (1978). Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 88(3), 499-511. doi: 10.1017/S0022112078002232

Louis, E., Villalobos-Carvajal, R., Reyes-Parra, J., Jara-Quijada, E., Ruiz, C., Andrades, P., Gacitúa, J, Beldarraín-Iznaga, T., & Beldarraín-Iznaga, T. (2021). Preservation of mushrooms (*Agaricus bisporus*) by an alginate-based-coating containing a cinnamaldehyde essential oil nanoemulsion. *Food Packaging and Shelf Life*, 28, 100662. doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100662.

Mahdi Jafari, S., He, Y., & Bhandari, B. (2006). Nano-emulsion production by sonication and microfluidization—a comparison. *International journal of food properties*, 9(3), 475-485. doi.org/10.1080/10942910600596464

Mason, T. J., & Lorimer, J. P. (2002). *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing* (Vol. 10). Weinheim: Wiley-Vch.

McClements, D. J. (2004). *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. CRC press. doi.org/10.1201/9781420039436

McClements, D. J. (2011). Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*, 7(6), 2297-2316. doi: 10.1039/c0sm00549e

McClements, D. J., & Jafari, S. M. (2018). Chapter 1—General aspects of nanoemulsions and their formulation. *Nanoemulsions* (pp. 3-20). doi.org/10.1016/B978-0-12-811838-2.00001-1

Miller, N. (1950). Chemical action of sound waves on aqueous solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 46, 546-550. doi:10.1039/tf9504600546

Montgomery, D. C. (2001). *Design and analysis of experiments* Fifth Edition. By John Wiley & Sons, Inc.

Myers, R. H., Montgomery, D. C., e Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley e Sons. (4th ed.), Wiley, New York, (Chapter 2).

Nascimento, L. G. L., Casanova, F., Silva, N. F. N., de Carvalho Teixeira, Á. V. N., Júnior, P. P. D. S. P., Vidigal, M. C. T. R., Stringheta, P. C., & de Carvalho, A. F. (2020). Use of a crosslinked casein micelle hydrogel as a carrier for jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) extract. *Food Hydrocolloids*, *106*, 105872. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105872.

Noori, S., Zeynali, F., & Almasi, H. (2018). Antimicrobial and antioxidant efficiency of nanoemulsion-based edible coating containing ginger (*Zingiber officinale*) essential oil and its effect on safety and quality attributes of chicken breast fillets. *Food control*, *84*, 312-320. doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.08.015

Pearce, K. N., & Kinsella, J. E. (1978). Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. *Journal of agricultural and food chemistry*, *26*(3), 716-723. doi.org/10.1021/jf60217a041

Qi, H., Chen, S., Zhang, J., & Liang, H. (2022). Robust stability and antimicrobial activity of d-limonene nanoemulsion by sodium caseinate and high pressure homogenization. *Journal of Food Engineering*, 111159. doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111159

Riesz, P., & Kondo, T. (1992). Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. *Free Radical Biology and medicine*, *13*(3), 247-270. doi: 10.1016/0891-5849(92)90021-8

Sharma, N., Kaur, G., & Khatkar, S. K. (2021). Optimization of emulsification conditions for designing ultrasound assisted curcumin loaded nanoemulsion: Characterization, antioxidant assay and release kinetics. *LWT*, *141*, 110962. doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110962

Shreaz, S., Bhatia, R., Khan, N., Maurya, I. K., Ahmad, S. I., Muralidhar, S., Manzoor, N., & Khan, L. A. (2012). Cinnamic aldehydes affect hydrolytic enzyme secretion and morphogenesis in oral *Candida* isolates. *Microbial pathogenesis*, *52* (5), 251-258. doi.org/10.1016/j.micpath.2011.11.005

Shreaz, S., Wani, W. A., Behbehani, J. M., Raja, V., Irshad, M., Karched, M., Ali, I., Siddiqi, W. A. & Hun, L. T. (2016). Cinnamaldehyde and its derivatives, a novel class of antifungal agents. *Fitoterapia*, *112*, 116-131. doi.org/10.1016/j.fitote.2016.05.016

Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, *16*(3), 144-158.

Song, F., Li, H., Sun, J., & Wang, S. (2013). Protective effects of cinnamic acid and cinnamic aldehyde on isoproterenol-induced acute myocardial ischemia in rats. *Journal of ethnopharmacology*, *150*(1), 125-130. doi.org/10.1016/j.jep.2013.08.019

Sun, Y., Zhang, M., Bhandari, B., & Bai, B. (2021). Nanoemulsion-based edible coatings loaded with fennel essential oil/cinnamaldehyde: Characterization,

antimicrobial property and advantages in pork meat patties application. *Food Control*, 127, 108151. doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108151

Suslick, K. S. (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, 260(2), 80-87.

Thirapanmethee, K., Kanathum, P., Khuntayaporn, P., Huayhongthong, S., Surassmo, S., & Chomnawang, M. T. (2021). Cinnamaldehyde: A plant-derived antimicrobial for overcoming multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii* infection. *European Journal of Integrative Medicine*, 48, 101376. doi.org/10.1016/j.eujim.2021.101376

Uthumpa, C., Indranupakorn, R., & Asasutjarit, R. (2013). Development of nanoemulsion formulations of ginger extract. In *Advanced materials research* (Vol. 684, pp. 12-15). Trans Tech Publications Ltd. doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.684.12.

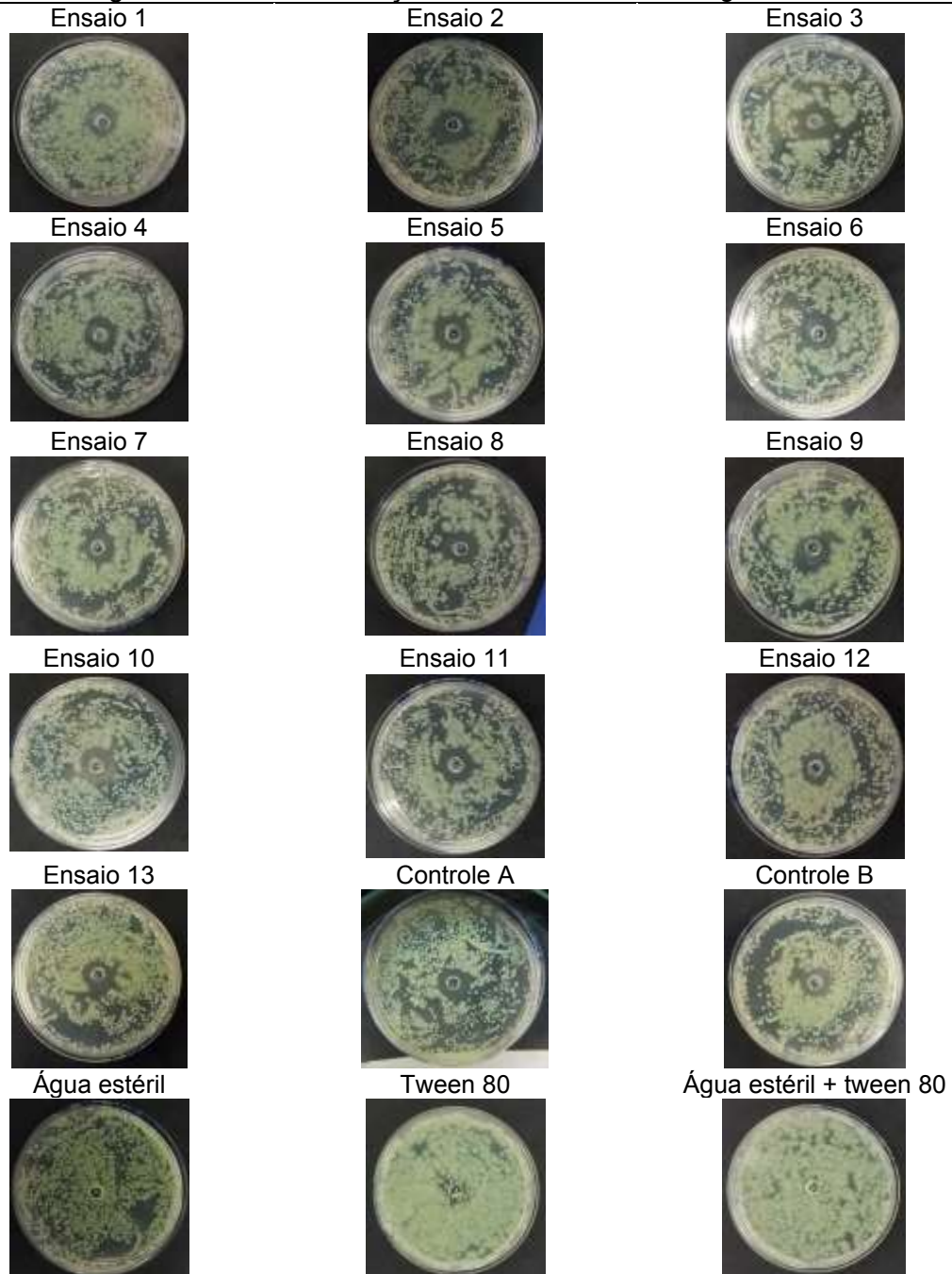
Varghese, M., & Balachandran, M. (2021). Antibacterial efficiency of carbon dots against Gram-positive and Gram-negative bacteria: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106821. doi.org/10.1016/j.jece.2021.106821

Wan, C. J., Zhang, Y., Liu, C. X., & Yang, Z. C. (2022). Cinnamic aldehyde, isolated from *Cinnamomum cassia*, alone and in combination with pyrazinamide against *Mycobacterium tuberculosis* in vitro and in vivo. *South African Journal of Botany*, 144, 200-205. doi.org/10.1016/j.sajb.2021.08.009

Wood, R. W., & Loomis, A. L. (1927). XXXVIII. The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 4(22), 417-436. doi.org/10.1080/14786440908564348

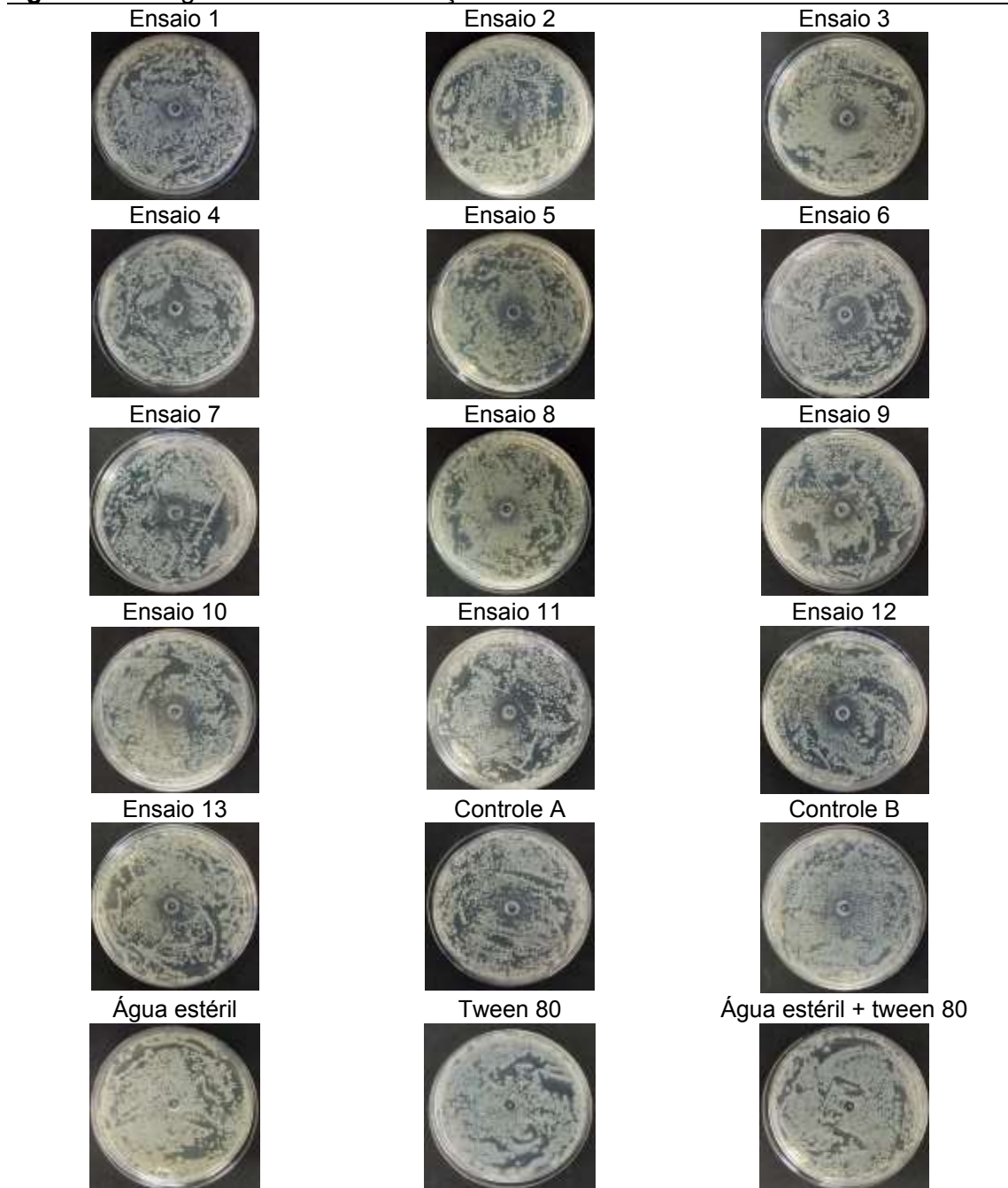
Zhang, J., Peppard, T. L., & Reineccius, G. A. (2015). Preparation and characterization of nanoemulsions stabilized by food biopolymers using microfluidization. *Flavour and Fragrance Journal*, 30(4), 288-294. doi.org/10.1002/ffj.3244

Zheng, B., Qi, J., Yang, Y., Li, L., Liu, Y., Han, X., Qu., We., & Chu, L. (2022). Mechanisms of cinnamic aldehyde against myocardial ischemia/hypoxia injury in vivo and in vitro: Involvement of regulating PI3K/AKT signaling pathway. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 147, 112674. doi.org/10.1016/j.biopha.2022.112674

Material Suplementar**Figura 3A.** Imagens dos halos de inibição de *Pseudomonas aeruginosa*.

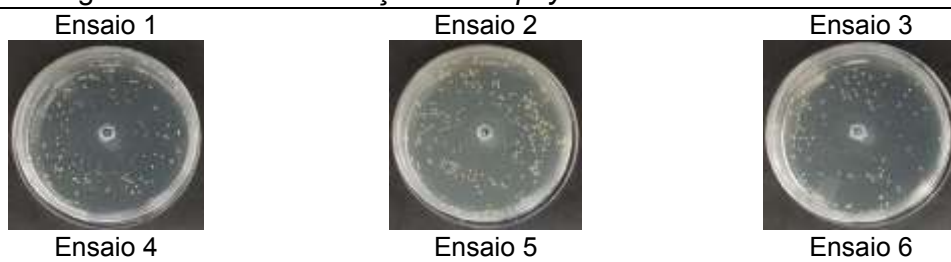
Fonte: Os autores.

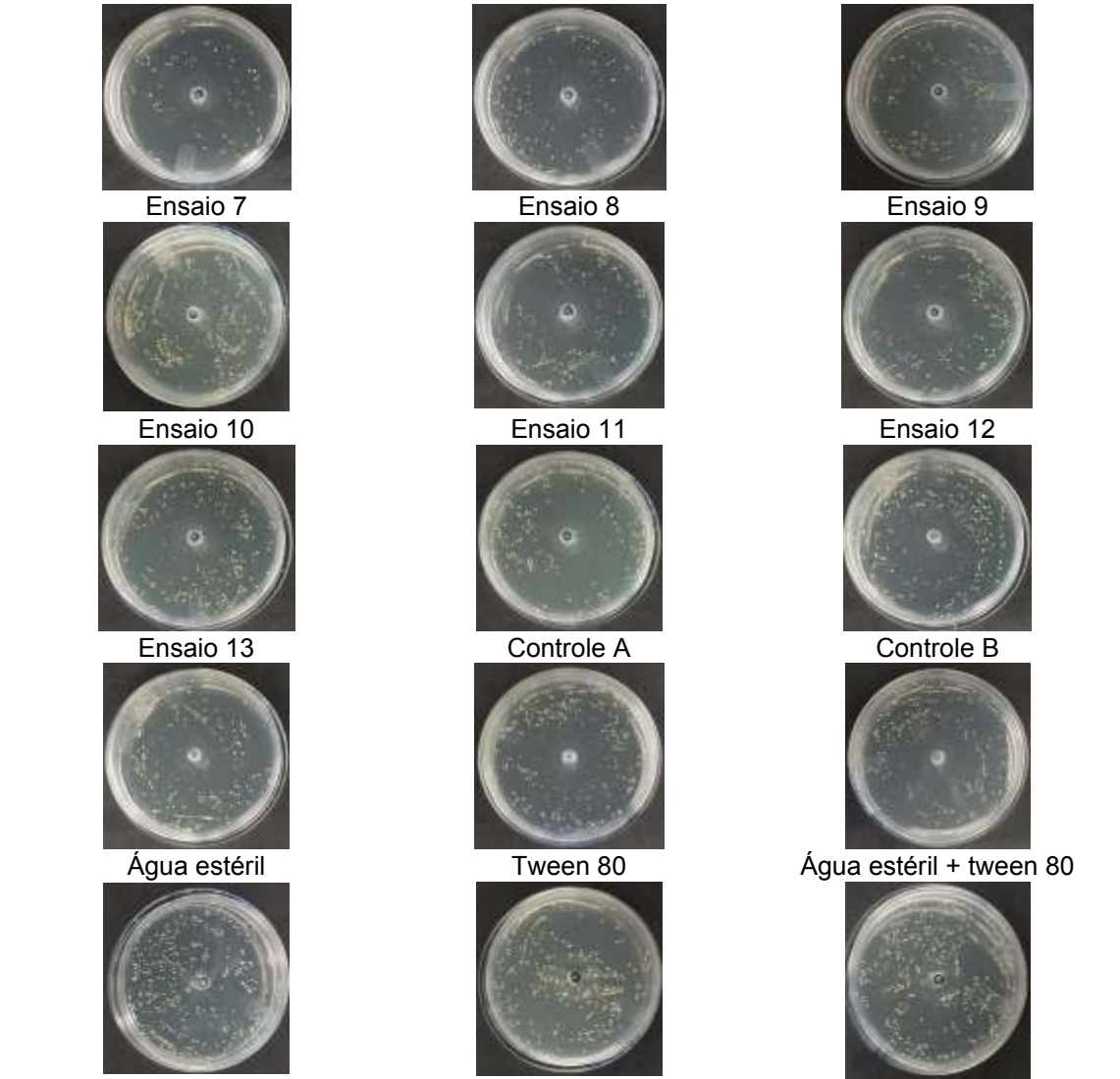
Figura 3B. Imagens dos halos de inibição de *Escherichia coli*.



Fonte: Os autores

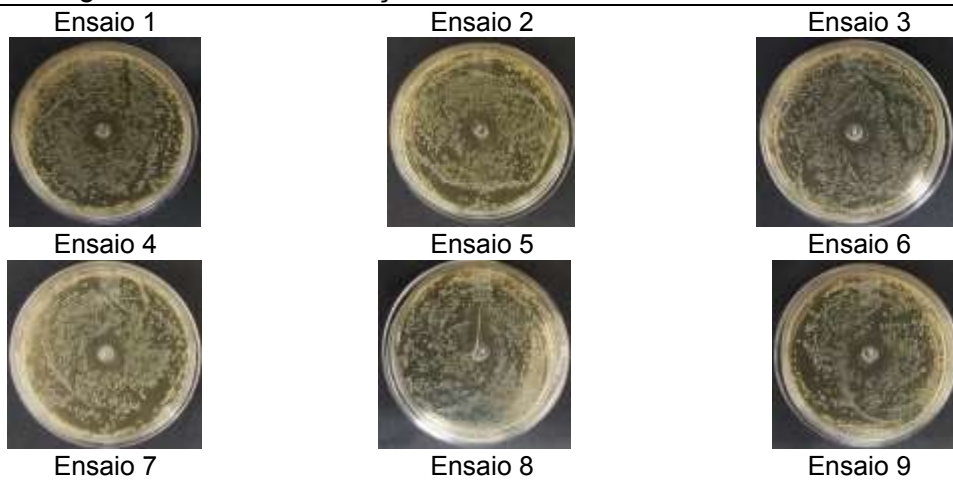
Figura 3C. Imagens dos halos de inibição de *Staphylococcus aureus*.

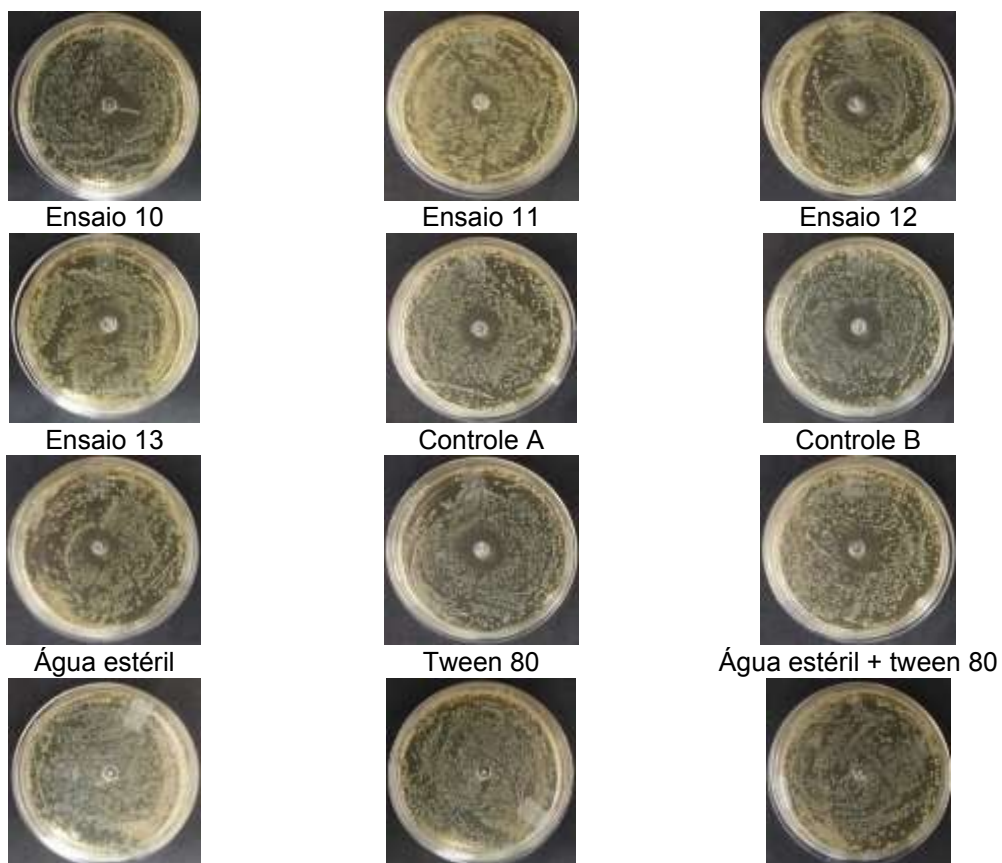




Fonte: Os autores.

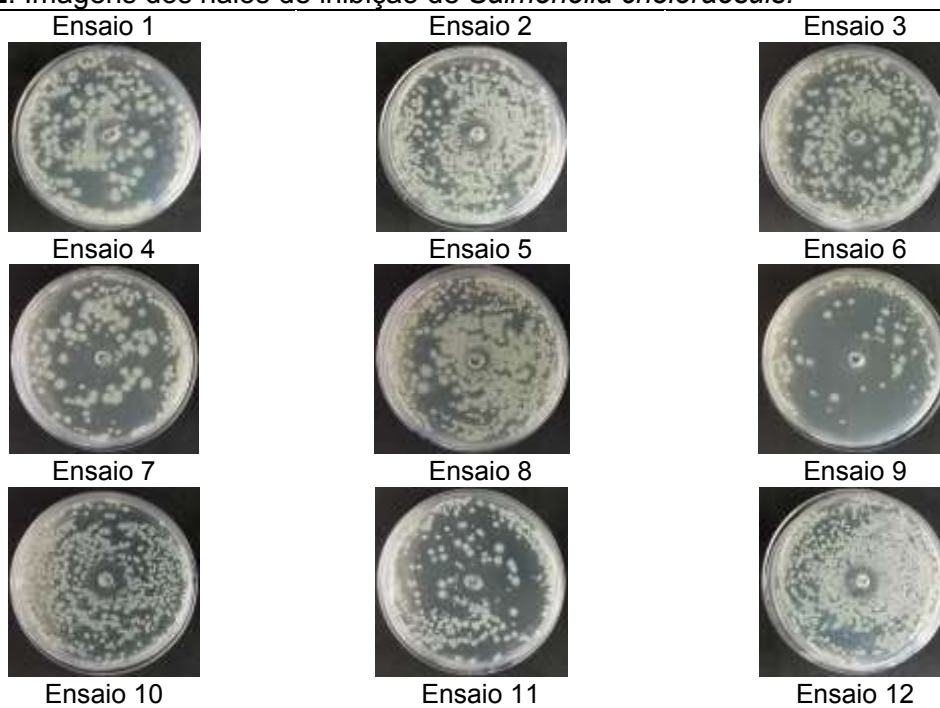
Figura 3D. Imagens dos halos de inibição de *Listeria innocua*.





Fonte: Os autores.

Figura 3E. Imagens dos halos de inibição de *Salmonella choleraesuis*.





Ensaio 13



Controle A



Controle B



Água estéril



Tween 80



Água estéril + tween 80



Fonte: Os autores.

CONCLUSÃO GERAL

O ultrassom de alta intensidade (UAI) mostrou-se como um recurso tecnológico eficaz, versátil e viável para os processos de extração de carboidratos totais (CT) e extrato seco total (EST) do exsudato da *Anacardium occidentale* L., assim como para a elaboração da nanoemulsão de cinamaldeído (NNC), ao fornecer elevados rendimentos mássicos em curto tempo e sob baixas temperaturas, mantendo ainda a composição química e perfil estrutural típico das macromoléculas biológicas extraídas, além disso, para os sistemas coloidais obtidos via aplicação do UAI, foi possível obter NNC com características físico-químicas que reforçam a sua elevada estabilidade cinética e manutenção da composição bioativa e antimicrobiana durante o processamento. Aliado a isso, a metodologia de superfície de resposta, via delineamento composto central rotacional, mostrou-se uma ferramenta estatística imprescindível na otimização das variáveis operacionais inerentes a cada um dos processos.

Os resultados forneceram as bases teórico-práticas para a utilização da extração assistida por ultrassom, como um protocolo rápido e eficiente, oportunizando dessa forma um maior aproveitamento dessa tecnologia de elevado desempenho e obtendo por meio da sua aplicação otimizada, produtos potencialmente relevantes, quanto ao valor biológico, funcional e tecnológico.