

Capítulo 12

Alternativas para ampliar el potencial de gomas de fuentes regionales

Verónica María Busch^{1,2}, María Pilar Buera¹, Fernando Ferreyra³,
Luis Alberto Pannizzolo Martínez⁴

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos (ITAPROQ). Argentina.

²Universidad Nacional de Entre Ríos. Facultad de Bromatología, Gualeguaychú. Argentina.

³Universidad de la República. Facultad de Medicina. Laboratorio de Carbohidratos y Glicoconjugados. Uruguay.

⁴Universidad de la República. Facultad de Química. Dpto Ciencia y Tecnología de Alimentos. Uruguay.

Resumen

Existen diversas fuentes de galactomananos en la naturaleza, que le confieren características diferentes según sea su peso molecular, su grado de sustitución en la cadena polimérica, y su grado de pureza. En la última década se ha buscado nuevos recursos para extraer galactomananos. Esto provocó la extracción y caracterización de las gomas extraídas de los endospermos de algunas leguminosas de la región noreste de la Argentina y Uruguay (*Prosopis ruscifolia*, *Prosopis affinis*). Estas se destacan por ser una fuente muy abundante subexplotada y sus gomas poseen características fisicoquímicas particulares (gran grado de sustitución, alta solubilidad, gran poder viscosante). Los galactomananos pueden ser utilizados como espesantes, encapsulantes, estabilizantes, pero también en aplicaciones especiales como en películas comestibles, como matriz para vehiculizar drogas, para mejorar la estabilidad textural en proceso de congelamiento, y otras. Estas variadas aplicaciones pueden diversificarse aún más si se considera el producto de la hidrólisis de los galactomananos (enzimática, por microondas, o por ultrasonido), cuya viscosidad y peso molecular es reducida permitiendo su utilización en productos donde el proceso o el producto no permita altas viscosidades, por ejemplo, en bebidas y refrescos. En este trabajo se muestra cómo es posible reducir el peso molecular de galactomananos por dos métodos de hidrólisis y así ampliar sus aplicaciones en las industrias farmacéutica, alimenticia, petrolera, textil y otras.

1. Introducción

1.1. Gomas

En sus orígenes el término goma era empleado para referirse a los productos de la exudación de algunas plantas y árboles; sin embargo, en la actualidad su uso se ha extendido a un grupo muy amplio de polisacáridos de alto peso molecular, obtenidos de plantas a nivel de tallo y semilla o por producción microbiológica, que tienen la capacidad de actuar como espesantes y gelificantes al mezclarse con agua fría o caliente y que además presentan algunas propiedades funcionales tales como las de estabilizar emulsiones, espumas y suspensiones (1-2).

Las gomas (hidrocoloides) son ampliamente utilizados a nivel mundial en diversos tipos de industrias, entre las que se pueden destacar: confitería, dulces, jugos y bebidas, como estabilizante en alimentos de bajas calorías, en la industria farmacéutica en cosmética, en perfumería, en la industria minera como coadyuvante en procesos de extracción y en la industria de la explotación gasífera y para otros fines industriales (textiles, pinturas, barnices, colas, adhesivos, tinta de escribir e imprenta, etc.) (3)

En los alimentos estas gomas se agregan como aditivos con capacidad de espesar, gelificar, ligar líquido, mejorar las características texturales, evitar o controlar la cristalización de agua o azúcares, para evitar la sinéresis y controlar la retrogradación del almidón, para una mayor adecuación al proceso de congelamiento-descongelamiento, y para estabilizar la turbidez en jugos y bebidas (4).

Las gomas de mayor aplicación industrial provienen de semillas de *Cyamopsis tetragonolobus* (guar), *Ceratonia siliqua* (garrofin), *Caesalpinia spinosa* (tara) (5) de los exudados gomosos de *Acacia senegal* (goma arábiga), (6-7) y de las algas de la familia *Rhodophyceae* (carragenaninas) y de la clase *Phaeophyceae* (alginatos) (2, 8). En las industrias alimenticia, cosmética, farmacéutica y nutracéutica todas estas gomas son ampliamente utilizadas.

1.2. Cuando las gomas son galactomananos

Cyamopsis tetragonolobus, *Ceratonia siliqua* y *Caesalpinia spinosa* pertenecen la familia *Leguminaceae* (leguminosas) y las gomas presentes en sus semillas son galactomananos. Ellos se encuentran sobre todo en el endospermo de las semillas de esas leguminosas como componentes de almacenamiento de la pared celular y reservas energéticas (9). Ellos son los galactomananos de mayor uso industrial e importancia comercial (10-11).

Los galactomananos son polisacáridos neutros formados por una cadena principal lineal de D-manosas (unidas en β (1-4)) con ramificaciones (uniones α (1-6)) de D-galactosas (12).

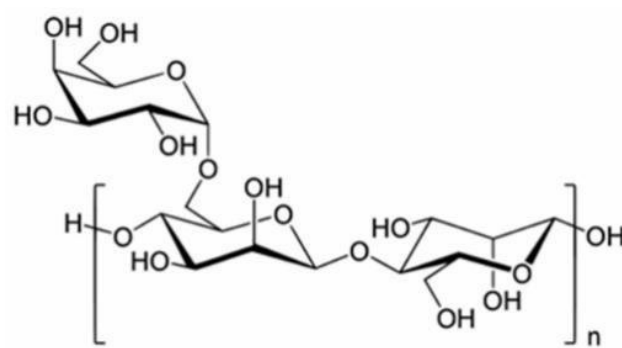


Figura 1. Estructura genérica de un galactomanano

Se diferencian entre sí en la relación manosa: galactosa (M:G) y en la distribución de ramas de galactosa individuales en la cadena principal, como así en el tamaño molecular, que influye en propiedades como la solubilidad, y el comportamiento reológico (9). La masa molecular, la relación M:G y la distribución secuencial de los sustituyentes de galactosa depende del origen del galactomanano (13). La goma acasia, goma de algarrobo, goma tara, goma guar y la goma de fenogreco se diferencian estructuralmente pues sus galactomananos presentan relaciones M:G de 5, 4, 3, 2 y 1, respectivamente (14).

Polimannano	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M
Galactomanano – G:M 1:5. Goma de sófora A partir de endospermo de <i>Sophora japonica</i> o <i>Styphnolobium japonicum</i>	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M- G G G
Galactomanano – G:M 1:4. Goma garrofín o de algarrobo A partir de endospermo de <i>Ceratonia siliqua</i>	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M- G G G
Galactomanano – G:M 1:3. Goma tara A partir de endospermo de <i>Caesalpinia spinosum</i>	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M- G G G G
Galactomanano – G:M 1:2. Goma guar A partir de endospermo de <i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M- G G G G G G
Galactomanano – G:M 1:1. Goma de alholva o fenogreco A partir de endospermo de <i>Trigonella foenum-graecum</i>	-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M- G G G G G G G G G G

Figura 2. Estructura de galactomananos. La relación M: G depende del origen botánico del galactomanano. M: manosa - G: galactosa

2. Propiedades funcionales y utilización de los galactomananos

Los galactomananos de acuerdo a sus propiedades físico-químicas y estructurales, pueden ser usadas como agentes espesantes, estabilizantes de emulsiones y suspensiones, inhibidores de sinéresis, siendo muy utilizadas en las industrias alimentarias, cosméticas, farmacéuticas y textiles (15).

Los galactomananos son muy versátiles presentan diferentes aplicaciones tales como espesantes, estabilizadores de emulsión, formación de película, y como inhibidores de la cristalización y sinéresis; además de la industria de alimentos tienen aplicación en varios campos productos farmacéuticos, cosméticos, cuidado personal, textil, papel, minería, explosivo, y perforación de yacimientos petroleros (11,16). En la industria alimentaria específicamente se utilizan habitualmente como espesantes, estabilizantes y sustitutos de grasa en helados y salsas, entre otros productos (17), así como por proporcionar mejores características organolépticas a los alimentos industrializados (18). El uso de goma de mezquite (*Prosopis pallida*) para reemplazar parcialmente la grasa láctea en la producción de queso sería ventajosa teniendo en cuenta sus propiedades estabilizantes y de espesamiento. (19). Otra propiedad interesante de los galactomananos es su capacidad para formar mezclas sinérgicas con otros polisacáridos tales como goma xantana y κ -carrageninas, debido a que forman soluciones altamente viscosas y geles más fuertes (11, 20-22). Mikkonen *et al.* (23) informaron que el uso de galactomananos para la formación de películas comestibles sería una buena alternativa.

La goma de mesquite (*Prosopis spp.*) se utilizó para la microencapsulación de *Lactobacillus spp.* con el método de polimerización de interfaz logrando interesantes resultados (24). Además, se ha reportado que los galactomananos no son absorbidos por el cuerpo humano y forman parte de la fibra soluble por lo que su consumo puede aportar beneficios para la salud, estabilizando la curva de glucosa y mejorando la eliminación del colesterol (12).

Además, existe una patente que reivindican el uso de galactomananos combinados con otras fibras de origen vegetal como componente principal en cápsulas y tabletas para regular el movimiento intestinal en personas sanas y también como un suplemento dietético para personas con enfermedades diabéticas (25).

3. Relación estructura-funcionalidad en galactomananos

La proporción de galactosas que ramifican la cadena de manosas determina tanto la estructura como las características de funcionalidad de los galactomananos, su solubilidad, su habilidad para retener agua y sus parámetros reológicas. Estos últimos son esenciales para determinar su habilidad como agente espesante (el parámetro que se mide generalmente es la viscosidad) y pueden variar entre distintos galactomananos (19,26-28).

Las propiedades funcionales de los galactomananos están fuertemente relacionadas a su masa molar y características estructurales. El grado de sustitución de los galactomananos afecta su dispersabilidad en agua y es determinante en la capacidad de esas moléculas para interactuar entre si y con otros polisacáridos (29-32). El nivel de distribución de galactosa sobre la cadena principal ocupa un papel importante en las propiedades físico-químicas del polímero (33). La dispersabilidad en agua de los galactomananos se incrementa con el aumento de las ramas de galactosa simples. (34-35). Según Sittikijyothin *et al.* (36), propiedades como la viscosidad y el efecto sinérgico con otros polisacáridos está directamente relacionada al tamaño y masa molar y a la relación M: G. La viscosidad de las soluciones depende principalmente de la masa molar, mientras que las interacciones sinérgicas parecen estar determinado por la relación (M:G) y el patrón de distribución de galactosa en la cadena de galactomanano (37-39).

Estudios de las propiedades mecánicas y térmicas de diferentes formulaciones de películas comestibles han demostrado que galactomananos con diferente relación M: G tienen diferentes comportamientos funcionales (23). La relación M:G proporciona variaciones de tamaño molecular y en la distribución de unidades de galactosa a lo largo de la cadena de los galactomananos, tanto sean oriundos de diferente o de la misma especie, y esos factores influyen fuertemente en las interacciones moleculares y las propiedades reológicas de sus dispersiones acuosas (40). La relación M: G depende tanto de la fuente vegetal como del método de extracción utilizado.

La solubilidad depende mucho del contenido de galactosa, y de su distribución. El galactomanano del sago (*Metroxylon amicarum*) es totalmente insoluble en agua, y no tiene aplicaciones alimentarias. Por

el contrario, la goma de fenogreco es la más soluble de todas, la goma guar se puede disolver en agua a temperatura ambiente, y la goma garrofín es soluble a temperaturas cercanas a los 80 °C. La gran habilidad de estos hidrocoloides radica en que pueden absorber líquido y aumentar mucho la viscosidad en sistemas acuosos aún a bajas concentraciones de polisacárido; y debido a que no poseen grupos funcionales adicionales, su comportamiento no depende del pH, manteniendo sus propiedades inalteradas en un amplio rango de pH (entre 3,5 y 11). Se ha evidenciado que a valores de pH menores o iguales a 3, los galactomananos pierden sus propiedades, se degradan por hidrólisis (36).

En análisis termogravimétricos la temperatura de la primera pérdida de masa ha sido atribuida a la pérdida de agua adsorbida y estructural del biopolímero o debido a la desorción de agua unida a la estructura del polisacárido por puentes de hidrógeno (41). A su vez Williams *et al.* (42) describieron la existencia de una buena correlación entre la temperatura de transición (de gelificación y de fusión) obtenida por análisis de calorimetría diferencial de barrido y la evolución del módulo de almacenamiento G' (que describe el comportamiento viscoelástico lineal) en geles de mezclas de galactomananos y goma xantana. La diferente composición de monosacáridos, enlaces y configuraciones α/β , y masa molecular que presentan los galactomananos puede influir en su bioactividad (43). Ha sido demostrado que la proporción de galactosa en la cadena de galactomanano tienen un profundo efecto sobre sus propiedades reológicas tal como lo indica el ejemplo de goma de algarrobo (M: G = 4) y goma guar (M:G = 2), donde se sabe que tienen propiedades superiores de auto interacción y gelificación en sistemas mixtos (44). La elucidación de la estructura de los galactomananos es necesaria y muy importante.

4. Hidrólisis de galactomananos

Como se ha comentado anteriormente, hay una gran número y variedad de aplicaciones y usos de galactomananos en la industria, que incluyen la de agente espesante, estabilizante, modificador de textura, encapsulante y en recubrimientos, películas y cápsulas blandas (22, 45-48) que dependen de sus características fisicoquímicas. Sin embargo, muchas de estas aplicaciones están restringidas por su alta viscosidad y alto peso molecular. Como resultado, las gomas de galactomanano despolimerizadas o sin ramificaciones aumentan la solubilidad en agua, disminuyen la viscosidad de la suspensión y amplían la diversidad de aplicaciones, funcionalidades y productos.

4.1. Métodos de hidrólisis

Muchos estudios han intentado la hidrólisis de las gomas utilizando una variedad de métodos: ácido, enzimático, por ultrasonido, microondas o una combinación de ellos. La hidrólisis de polímeros puede realizarse por varios mecanismos. Por ejemplo, la cadena polimérica podría romperse al azar, con igual probabilidad de hidrólisis para todos los enlaces. También podría ser que las cadenas más largas tengan mayor probabilidad de hidrolizarse, o que determinada posición en la cadena sea más susceptible o lábil. Según como sea el mecanismo será la distribución de peso molecular y las características de los hidrolizados obtenidos.

4.1.1. Ultrasonido

La técnica de ultrasonido es actualmente muy utilizada para degradar polímeros naturales y disminuir su peso molecular. Piculell *et al.* (1997) degradaron por ultrasonido la κ -carragenina obteniendo un peso molecular de 50-100 kDa (la sin tratar tenía 300-400 kDa) (49). Los hidrolizados mostraron mayor velocidad de equilibrio y un diagrama de estado diferente a la κ -carragenina sin degradar.

4.1.2. Enzimática

Las hidrólisis utilizando enzimas han demostrado ser eficientes para la degradación de galactomananos (utilizados como fluidos de fractura en pozos de petróleo y gas) porque se pueden realizar en bajas concentraciones de enzimas; su peso molecular es relativamente alto y por eso no se filtran en la roca como es el caso de los de bajo peso molecular; son amigables con el medio ambiente; y son menos susceptibles a cambios dramáticos por contaminantes (50). Estos autores encontraron que la cinética de degradación cambiaba según el régimen que se encontrara (muy diluido, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a la concentración de sustrato y en un régimen intermedio, la enzima está saturada y la

cinética de degradación es de orden cero). Además, Cheng y Prud'homme (2000), observaron que, dada la especificidad de la hidrólisis enzimática, la estructura del sustrato (tipo de sustituyentes y grado de sustitución) influye en gran manera sobre la cinética de degradación enzimática (50).

4.1.3. Ácida

Algunos autores desarrollaron un procedimiento para la hidrólisis ácida de la goma guar, con diferentes resultados para varios pesos moleculares con baja polidispersidad (26). Por otro lado, estos autores vieron que utilizando un método enzimático con endo- β -mananasa extraída de *Aspergillus niger* se obtenía mayor polidispersión y una distribución más amplia de pesos moleculares que con el método ácido.

4.1.4. Métodos combinados

Algunos autores evaluaron la combinación de métodos de hidrólisis. Propajat y Gogate (2015) compararon las hidrólisis por ultrasonido y por radiación con microondas, y su combinación, en galactomananos de goma guar (51). Estos autores encontraron que la hidrólisis por ultrasonido era más efectiva que con microondas, y la tasa de hidrólisis evaluada por la reducción de la viscosidad intrínseca mayor aplicando ultrasonido conjuntamente con un iniciador (persulfato de potasio) y a altas temperaturas (50 °C).

Estos autores también evaluaron la combinación de métodos de hidrólisis (51). Estos autores evaluaron el efecto del ultrasonido con la actividad de la enzima celulasa para hidrolizar la goma guar. La aplicación de ultrasonido mejoró el grado de despolimerización y además redujo el tiempo de hidrólisis en comparación con la técnica enzimática convencional. Los parámetros cinéticos y termodinámicos relacionados con la hidrólisis también se ven modificados con la adición del ultrasonido (reducción de la energía de activación, entalpía, entropía y energía libre). La combinación de métodos mejora la hidrólisis polimérica y hace más eficiente la reducción de la viscosidad intrínseca de la goma guar.

5. Aplicaciones de los hidrolizados

Mudgil *et al.* (2018) realizaron una hidrólisis enzimática de la goma guar y la utilizaron como prebiótico en cepas de bacterias ácido lácticas (probióticos) comparándola con la goma guar nativa y glucosa (52). Las seis variedades de bacterias probióticas estudiadas asimilaron bien la goma guar hidrolizada, sugiriendo que la goma guar parcialmente hidrolizada se puede considerar como un posible compuesto prebiótico que puede estimular aún más el crecimiento de bacterias potencialmente probióticas o microflora intestinal nativa. Además, se logró mejorar la solubilidad de la goma guar y se obtuvo una interesante disminución de la viscosidad por hidrólisis con la enzima pectinasa (53).

En su trabajo, Burke *et al.* (2005) utilizaron la enzima α -galactosidasa para romper las ramificaciones de la goma guar y aumentar en la cadena polimérica de manosas las zonas libres de galactosas (54). De esta manera lograron favorecer la cantidad de "superenlaces" y lograr las combinaciones de fuerza y baja difusión requeridas para la encapsulación y vehiculación controlada de medicamentos. Entonces a través de la hidrólisis enzimática de galactomananos es posible cambiar las propiedades del material encapsulante y cambiar la cinética de liberación del fármaco en hidrogeles de goma guar.

6. Hidrólisis de goma guar y goma de vinal (*Prosopis ruscifolia*)

La goma de vinal es extraída del endospermo de las semillas de *Prosopis ruscifolia*, una especie colonizadora del noreste argentino que fue declarada plaga nacional en 1941. Debido a su gran abundancia en una zona económicamente vulnerable, la extracción y aplicación de la goma de vinal podría convertirse en generadora de un impulso económico y productivo con múltiples ventajas para toda la región. Similar a otras gomas en varios aspectos, su composición es del tipo galactomanano (M/G=1,6) y su peso molecular de 1.6×10^5 Da (55). Su composición, estructura, constitución monosacáridica, relación manosa/galactosa, parámetros reológicos, transiciones térmicas, entre otras propiedades fisicoquímicas la convierten en un potencial sustituto (de origen argentino) de la goma guar para diferentes aplicaciones tanto alimenticias como en farmacéutica, petrolera, y otras.

En el presente trabajo se evaluaron dos tipos de hidrólisis (ultrasonido y enzimática) de tres galactomananos diferentes y a diferentes tiempos de tratamiento. La figura 3 muestra la comparación de los resultados obtenidos de viscosidad dinámica a 100 (s⁻¹) para: goma guar (GG, extraída de *Cyamopsis tetragonoloba*, con una relación M/G de 1,8), goma de vinal (VG, extraída de *Prosopis ruscifolia*, con M/G 1,6 (55); y goma garrofín (LBG, *locust bean gum*, M/G de 4).

Se puede observar que el tratamiento por ultrasonido (GGU, VGU y LBGU) disminuye la viscosidad gradualmente y no se llega a niveles tan bajos como con el tratamiento enzimático. Se puede observar comparando los resultados de la GG y la VG, con similar relación manosa/galactosa, que la hidrólisis en GG fue más rápida que en GG con el método ultrasonido. Por otro lado, la LBG se observa un leve incremento de la viscosidad a tiempo 15 minutos de hidrólisis por ultrasonido. Esto puede deberse a la incompleta hidratación y desplegamiento de la goma en las condiciones iniciales (T0). Se podría decir que además de la relación M/G podrían estar influyendo otros factores como el peso molecular, la composición, el origen botánico de la goma y otros parámetros. El tratamiento enzimático aplicado logra disminuir la viscosidad más del 95 % en menos de 15 minutos para las tres gomas. Se puede concluir que es posible reducir la viscosidad de los galactomananos de una forma drástica y rápidamente por el método enzimático aplicado y por otro lado es posible obtener hidrolizados de viscosidad específica aplicando un método por ultrasonido a diferentes intervalos de tiempos según el requerimiento reológico del producto.

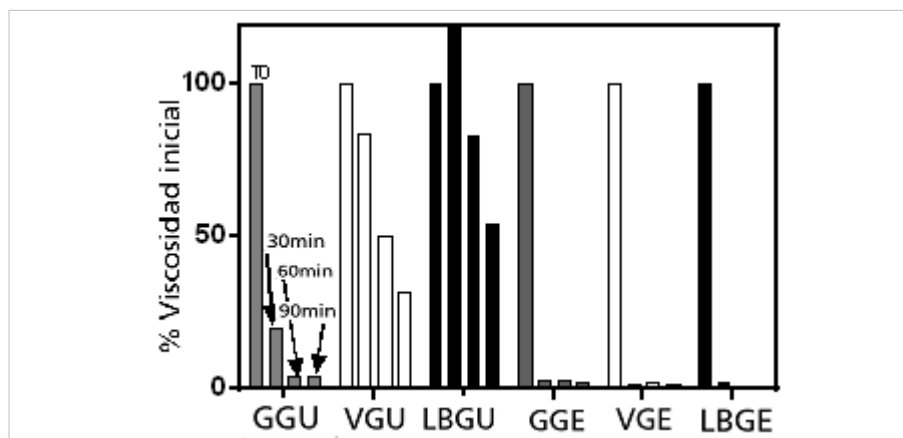


Figura 3. % Viscosidad Inicial en función del tipo de galactomannano (goma guar –GG, goma de vinal-VG y goma garrofín o locust beam gum-LBG) y tipo de hidrólisis (ultrasonido- U y enzimático-E)

7. Conclusiones

Los galactomananos de fuentes regionales poseen una gran variedad de aplicaciones en las industrias alimenticias, textil, farmacéutica, petrolera y otras. Dichas aplicaciones podrían ser aún ampliadas y diversificadas para un mayor aprovechamiento y para el desarrollo de productos innovadores. Por ejemplo, los galactomananos que las componen se pueden hidrolizar por ultrasonido, por métodos enzimáticos, por microondas, tratamiento ácido o por combinación de estas técnicas. A través de esta hidrólisis es posible obtener productos de menor peso molecular, menor viscosidad y con propiedades fisicoquímicas y funcionales diferentes a las gomas nativas, que amplían su potencial.

Referencias

1. Valdés Martínez, S.E. (2006) Hidratos de carbono. En: *Química de los alimentos*. 4 ed. (p. 29-117). México, S. Pearson Educación.
2. Gutiérrez de Gotera, O., de Servodio, O.A., León de Pinto, G., Abed El Kader, A.D., & Molina, E. (2007) Análisis fisicoquímico y estructural del polisacárido de la goma de semilla de *Leucaena leucocephala*. *Ciencia*, 15 (4), 481–487.

3. Rozycki, V.R. (2007). *Evaluación de las características reométricas de hidrocoloides obtenidos de semillas de Prosopis sp. (Algarrobos)*. Tesis Maestría. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
4. Williams, P., & Phillips, G. (2001). Introduction to food hydrocolloids. In: *Handbook of hydrocolloids*. (p. 447). Cambridge. Woodhead
5. Haber, B. (2002). Carob fiber benefits and applications. *Cereal foods world*, 47 (8), 365-369.
6. Wang, W., & Anderson, D.M.W. (1994). Non-food applications of tree gum exudates. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 14 (3), 67-76.
7. Estévez, A., Sáenz, C., Hurtado, M.L., Escobar, B., Espinoza, S., & Suárez, C. (2004). Extraction methods and some physical properties of mesquite (*Prosopis chilensis* (mol) stuntz) seed gum. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 1487-1492.
8. Whistler, R.L., & Daniel, J.R. (1992). Carbohidratos. En: *Química de los alimentos*. Zaragoza. Acribia..
9. Pinto Vieira, Í.G., Pereira Mendes, F., Gallão, M.I., & Brito, E.S. (2007). NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chemistry*, 101, 70-73.
10. Seisun D. (2002). Overview of the hydrocolloid market. In: *Gums and stabilisers for the food industry*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, 11: 3-9.
11. Wielinga, W.C. (2009). Galactomannans. En: Phillips, G.O. & Williams, P.A. (Eds.), *Handbook of hydrocolloids*. 2nd ed. (p. 228-251). Cambridge, Woodhead.
12. Rincón, F. (2013). Propiedades Físicoquímica, Reológica y funcionalidad de la goma de semilla de *Prosopis juliflora* "cují". Tesis. Universidad de Córdoba, España.
13. Azero, E., & Andrade, C. (2006). Characterization of *Prosopis juliflora* seed gum and the effect of its addition to κ -carrageenan systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 844-850.
14. Iijima, M., Hatakeyama, T., & Hatakeyama, H. (2012). Effect of side chain on thermal properties of galactomannan polysaccharides. *15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry*.
15. Fernandes de Souza, C. (2009). *Galactomanana de sementes de Caesalpinia ferrea var. ferrea: estrutura, modificação química e caracterização de propriedades*. Tesis Maestría, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil.
16. Braun, D.B., & Rosen, M.R. (2010) *Rheology Modifiers Handbook. Practical Use and Applications*. New York, EEUU, William Andrew Publishing.
17. Pollard, M.A., & Fischer, P.A. (2006). Partial aqueous solubility of low galactose content galactomannans. What is the quantitative basis?. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11, 184-190.
18. Shirani, G., & Ganesharane, R. (2009). Extruded products with Fenugreek (*Trigonella foenum-graecium*) chickpea and rice: Physical properties, sensory acceptability and glycaemic index. *Journal of Food Engineering*, 90, 44-52.
19. López-Franco, Y.L., Cervantes-Montaño, C.I., Martínez-Robinson, K.G., & Lizardi-Mendoza, J. (2013). Physicochemical characterization of galactomannans from seed of mesquite tree (*Prosopis* sp.). *Food Hydrocolloids*, 30 (3), 656-660.
20. Morris, E., Rees, D., Robinson, G., & Young, G.A. (1980). Competitive inhibition of interchain interactions in polysaccharide systems. *Journal of molecular biology*, 138 (2), 363-374 .
21. Sworn G. (2010). Xanthan gum. In: Imeson, A. *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. (p. 325-342) Chichester. Wiley-Blackwell.
22. Pinheiro, A., Bourbon, A.I., Rocha, C., Ribeiro, C., Maia, J., Gonçalves, M.P., Teixeira, J., & Vicente, A.A. (2011). Rheological characterization of κ -carrageenan/galactomannan and xanthan/galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 83, 392-399.
23. Mikkonen, K.S., Rita, H., Helén, H., Talja, R.A., Hyvönen, L., & Tenkanen, M. (2007). Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. *Biomacromolecules*, 8, 3198-3205.
24. Yáñez-Fernández, J., Ramos-Ramírez, E.G., & Salazar-Montoya, J.A. (2008) Rheological characterization of dispersions and emulsions used in the preparation of microcapsules obtained by interfacial polymerization containing *Lactobacillus* sp. *European Food Research and Technology*, 226 (5), 957-966.
25. Saura-Calixto, F., Bravo-Clemente, L., Goñi-Cambrodón, I., & Martín-Carrón N. (1999). Fibra dietética conteniendo galactomananos. Oficina Española de Patentes y Marcas. Número de publicación: 2 136 038. España.
26. Cheng, Y., Brown, K.M., & Prud'homme, R.K. (2002). Preparation and characterization of molecular weight fractions of guar galactomannans using acid and enzymatic hydrolysis. *International journal of biological macromolecules*, 31, 29-35.

27. Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., & Paquot M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22 (5), 807-818.
28. Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Ribeiro, C., Miranda, C., Maia, J.M., Teixeira, J.A., & Vicente, A.A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloids*, 24 (2-3), 184-192.
29. McCleary, B., Amadó, R., Waibel, R., & Neukom, H. (1981). Effect of galactose content on the solution and interaction properties of guar and carob galactomannans. *Carbohydrate Research*, 92, 269-285.
30. Lazaridou, A., Biliaderis, C., & Izydorczyk, M. (2001). Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: a comparison of samples from different carob tree populations. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 68-75.
31. Mao, C., & Chen, J. (2006). Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: An interpretation based on thixotropic behavior. *Food Hydrocolloids*, 20, 730-739.
32. Secouard, S., Grisel, M., & Malhiac, C. (2007). Flavour release study as a way to explain xanthan-galactomannan interactions. *Food Hydrocolloids*, 21, 1237-1244.
33. Ganter, J.L.M.S. (1991) *Estudos dos carboidratos de sementes de Mimosa scabrella (bracatinga) - Análise estrutural dos oligossacarídeos e propriedades reológicas da galactomanana*. Tesis Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil.
34. Sierakowski, M.R., Milas, M., Desbrières, J. & Rinaudo, M. (2000). Specific modifications of galactomannans. *Carbohydrate Polymers*, 42, 51-57.
35. Jian, H., Carrasco, C., Zhang, W., & Jiang, J. (2011). Influence of dehulling pretreatment on physicochemical properties of *Gleditsia sinensis* Lam. gum. *Food Hydrocolloids*, 25, 1337-1343.
36. Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339-350.
37. Dea, I.C., Clark, A.H., & McCleary, B. (1986). Effect of the molecular fine structure of galactomannans on their interaction properties – the role of unsubstituted sides. *Food Hydrocolloids*, 1, 129-140.
38. Fernandes, P., Gonçalves, M.P., & Doublier, J. (1991). A rheological characterization of kappa-carrageenan /galactomannan mixed gels: a comparison of locust bean gum samples. *Carbohydrate Polymers*, 16, 253-274.
39. Schorsch, C., Gamier, C., & Doublier, J. (1997) Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 34 (3), 165–175.
40. Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., & Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22, 807-818.
41. Vendruscolo, C.W., Ferrero, C., Pineda, E.A., Silveira, J., Freitas, R.A., Jiménez-Castellanos, M.R., & Bresolin, T.B. (2009). Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella* : Effect of drying method. *Carbohydrate Polymers*, 76, 86-93.
42. Williams, P.A., Cleeg, S.M., Day, D.H., & Phillips, G.O. (1991). Mixed gels formed with konjac mannan and xanthan gum. In: *Food Polymers, Gels and Colloids*. (p. 339-348). London, Dickinson. Royal Society of Chemistry.
43. Lehtovaara, B.C., & Gu, F. (2011). Pharmacological, structural, and drug delivery properties and applications of 1,3- β -glucans. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59 (13), 6813-6828
44. Davis, A., Hoffmann, R., Russell, A.L., & Debet, M. (1995). ^1H - and ^{13}C -NMR characterization of the digalactosylmannopentaose liberated from legume seed galactomannan by β -mannanase action. *Carbohydrate Research*, 271, 43-54.
45. Busch, V.M., Pereyra-Gonzalez, A., Šegatin, N., Santagapita, P.R., Ulrich, N.P., & Buera, M. (2017). Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. *Lwt - Food Science and Technology*, 75, 227-235.
46. Busch, V.M., Delgado, J., Santagapita, P.R., Wagner, J., & Buera, M. (2018). Rheological characterization of vinal gum, a galactomannan extracted from *Prosopis ruscifolia* seeds. *Food Hydrocolloids*, 74, 333-341.
47. Cerqueira, M., Pinheiro, A., Souza, B.W., Lima, A.P., Ribeiro, C., Miranda, C., Teixeira, J., Moreira, R., Coimbra, M., Gonçalves, M.P., & Vicente, A. (2009). Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydrate Polymers*, 75, 408-414.
48. Wu, Y., Cui, W., Eskin, N., & Goff, H.D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Research International*, 42, 1141-1146.

49. Piculell, L., Borgström, J., Chronakis, I., Quist, P., & Viebke, C. (1997). Organisation and association of κ -carrageenan helices under different salt conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, 141-153.
50. Cheng, Y., & Prud'homme, R.K. (2000). Enzymatic degradation of guar and substituted guar galactomannans. *Biomacromolecules*, 1 (4), 782-788.
51. Prajapat, A.L., & Gogate, P. (2015). Depolymerization of guar gum solution using different approaches based on ultrasound and microwave irradiations. *Chemical Engineering and Processing*, 88, 1-9.
52. Mudgil, D., Barak, S., Patel, A., & Shah, N. (2018). Partially hydrolyzed guar gum as a potential prebiotic source. *International journal of biological macromolecules*, 112, 207-210.
53. Shobha, M.S., Kumar, A.B., Tharanathan, R., Koka, R., & Gaonkar, A.K. (2005). Modification of guar galactomannan with the aid of *Aspergillus niger* pectinase. *Carbohydrate Polymers*, 62, 267-273.
54. Burke, M.D., Park, J., Srinivasarao, M., & Khan, S. (2005). A novel enzymatic technique for limiting drug mobility in a hydrogel matrix. *Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society*, 104, 141-53.
55. Busch, V.M., Kolender, A., Kolender, A.A., Santagapita, P.R., Buera, M.P., & Buera, M. (2015). Vinal gum, a galactomannan from *Prosopis ruscifolia* seeds: Physicochemical characterization. *Food Hydrocolloids*, 51, 495-502.