



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-MESTRADO EM QUÍMICA

RAFAEL MORAIS DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO PLATAFORMA PARA  
A OBTENÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO

FORTALEZA

2014

RAFAEL MORAIS DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO PLATAFORMA PARA  
A OBTENÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO

Proposta de dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Orientação: Dr. Morsyleide de Freitas Rosa;

Co-Orientador: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

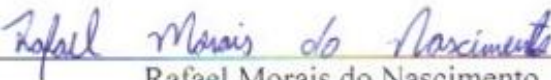
Fortaleza

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

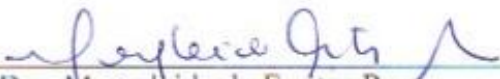
- 
- N198u Nascimento, Rafael Morais do.  
Utilização da algaroba (*Prosopis juliflora*) como plataforma para a obtenção de bionanocompósito / Rafael Morais do Nascimento. – 2014.  
69 f. : il. color.
- Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.  
Orientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.  
Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.
1. Vagens. 2. Nanocelulose. 3. Algaroba. I. Título.

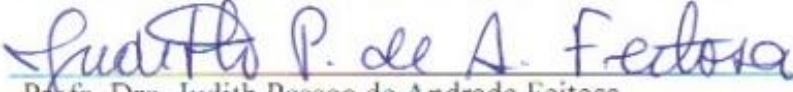
Esta dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se a disposição dos interessados.

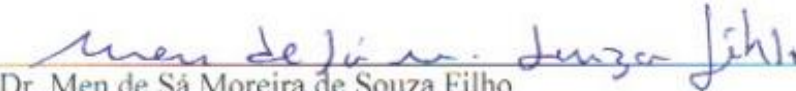
  
Rafael Morais do Nascimento

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 26/02/2014.

EXAMINADORES:

  
Dra. Morsylêide de Freitas Rosá  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

  
Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me fazer capaz e tornar real este momento.

Ao meu pai, José Aldenor, minha mãe, Dulcilene, e meu irmão, Brene, por me apoiarem sempre, mesmo sem saber, exatamente, o que eu faço.

À minha esposa, Daniele, por toda dedicação, apoio e companheirismo.

Aos meus amigos, Junior e Erika, por sempre acreditarem em mim. Vocês são a prova de que um amigo é um irmão por opção.

À Universidade Federal do Ceará, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, por me proporcionar oportunidades únicas.

À Embrapa Agroindústria Tropical, por toda infraestrutura proporcionada para o desenvolvimento deste trabalho. E a Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, onde este projeto está inserido.

Agradeço aos meus orientadores, Dr. Morsyleide de Freitas Rosa e Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Sousa Filho, pelos ensinamentos, confiança e paciência para comigo.

A professora Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa, pela disponibilidade e atenção.

A todos que fazem parte do Laboratório de Tecnologia da Biomassa, todos contribuíram para este trabalho.

Ao Pesquisador João Paulo Saraiva Morais, por sempre ser solícito em tudo, pelas análises de FTIR, MET e por intermediar a obtenção das vagens da algaroba junto a Embrapa Algodão.

A Embrapa Algodão por ceder às vagens da algaroba.

À Lílian Alexandre, pelo auxílio e motivação em todas as etapas do trabalho.

Ao Fábio e à Mabel, meus companheiros, com quem compartilhei mais do que anseios profissionais.

Ao Laboratório Multiusuário de Produtos Naturais pelas análises de RMN e FTIR.

A Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, pelas análises de MET.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Ceará pela análise de cromatografia de permeação em gel.

A analista Celli Rodrigues Muniz, pelas análises de MEV das fibras.

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica pelas análises de MEV da nanocelulose.

## RESUMO

Este trabalho busca o desenvolvimento de um bionanocompósito elaborado a partir de galactomanana e cristais de nanocelulose, ambos obtidos da algaroba (*Prosopis juliflora*). Inicialmente, vagens da algaroba foram submetidas à trituração, moagem, aquecimento, filtração e centrifugação obtendo-se uma solução viscosa onde, com a adição de etanol, foi possível precipitar a galactomanana. Então as frações de interesse, galactomanana e fibra das cápsulas, foram separadas. A goma obtida foi liofilizada e caracterizada, quanto a sua composição, assim como as frações fibrosas. Na sequência, as fibras das cápsulas da algaroba sofreram processo hidrotérmico, seguido de dois branqueamentos com soluções de NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e hidrólise ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% v/v) para extração de nanocelulose. Após a hidrólise, foi obtida uma suspensão estável de nanocelulose, caracterizada por TGA, DRX, potencial zeta e FTIR. Então foram preparados filmes de galactomanana, a partir de uma solução 5% (m/v) do polissacarídeo, utilizando glicerol como plastificante. Aos filmes, foram adicionados nanocelulose, nas concentrações de 3, 5 e 7%, e avaliado a influência da adição dos nanocristais nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a vapor de água. A galactomanana extraída da algaroba apresentou, respectivamente, teores de proteína, lipídio, cinzas e umidade de 5,3%, 2,3%, 4,0% e 5,2% e comportamento térmico característico, apresentando evento exotérmico a 284,7°C, típico de sua degradação. Seus grupos funcionais identificados por FTIR, além da determinação de sua massa molar e razão manose/galactose. A fibra apresentou consideráveis diferenças nos seus teores de celulose, hemicelulose, lignina solúvel, lignina insolúvel, extrativos, cinzas e umidade, após os tratamentos. Esses resultados foram corroborados por análises de FTIR, DRX e TGA. Através das caracterizações dos filmes, ficou comprovado que a adição de nanocelulose melhorou propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, dos biocompósitos obtidos.

## ABSTRACT

This work seeks to develop a bionanocompósito drawn from galactomannan and crystals nanocelulose, both obtained from *Prosopis juliflora*. Initially, carob pods were subjected to grinding, milling, heating, filtration and centrifugation in order to yield a viscous solution which, with the addition of ethanol, the precipitate was possible galactomannan. So all fractions, and galactomannan fiber capsules were separated. The gum obtained was lyophilized and characterized, as its composition, as well as the fibrous fractions. Further, the fibers of the capsules underwent the hydrothermal process mesquite, followed by a bleaching with  $H_2O_2$  and NaOH solutions) and acidic hydrolysis ( $H_2SO_4$  60% v / v) for extracting nanocelulose. After hydrolysis one estávl suspension nanocelulose characterized by TGA, XRD, FTIR and zeta potential was obtained. Then galactomannan films were prepared, starting from a 5% (w / v) polysaccharide solution using glycerol as plasticizer. Movies, nanocelulose were added at concentrations of 3, 5 and 7%, and evaluated the influence of the addition of the nanocrystals in the mechanical, thermal and barrier properties to water vapor. The galactomannan extracted from mesquite presented, respectively, in protein, lipid, ash and moisture content of 5.3%, 2.3%, 4.0% and 5.2% and characteristic thermal behavior, showing exothermic event to 284.7 ° C, typical of his degradation. Their functional groups identified by FTIR, and determination of its mass and molar ratio mannose / galactose. The fiber showed considerable differences in their levels of cellulose, hemicellulose, lignin, insoluble lignin, extractives, ash and moisture, after treatments. These results were corroborated by analysis of FTIR, XRD and TGA. And through the characterizations of the films, it was proved that there were improvements in the thermal, mechanical and barrier properties, the obtained biocomposites, with the addition of nanocelulose.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Algaroba no Nordeste brasileiro.....	16
Figura 2: Frutos da algaroba. Em a: vagens; Em b: cápsulas e em c: as sementes. ....	17
Figura 3: Estrutura da galactomanana extraída da <i>Cassia pleurocarpa</i> , com uma razão manose/galactose de 3:2.....	18
Figura 4: Estrutura da celulose.....	20
Figura 5: Monômeros envolvidos na composição de hemiceluloses. ....	22
Figura 6: Unidades básicas constituintes da lignina.....	22
Figura 7: Fluxograma da separação das cápsulas das vagens.....	29
Figura 8: Fluxograma de extração da galactomanana das cápsulas da algaroba.....	30
Figura 9: Estrutura montada para o ensaio de tração. ....	38
Figura 10: Gráfico da análise termogravimétrica e sua primeira derivada, para a goma obtida. ....	40
Figura 11: Gráfico DSC para a goma obtida. ....	42
Figura 12: Gráfico FTIR para a goma obtida. ....	43
Figura 13: Espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....	44
Figura 14: Fibra das cápsulas. Em a: fibra bruta. Em b: fibra pós-reator. Em c: fibra tratada....	45
Figura 15: Imagens do microscópio eletrônico de varredura. Em a, fibra das vagens bruta, em b fibra das vagens tratada, em c fibra das cápsulas bruta e em d fibra das cápsulas tratada. ....	46
Figura 16: Suspensão de nanocelulose da fibra das cápsulas da algaroba. ....	48
Figura 17: Gráficos TGA, para a Fibra das cápsulas bruta; Fibra das cápsulas tratada; Nanocelulose das cápsulas. ....	49
Figura 18: Espectros de FTIR para as fibras bruta, tratada e nanocelulose. ....	50
Figura 19: Difractogramas para as fibras bruta, tratada e nanocelulose. ....	53
Figura 20: Distribuição do tamanho das partículas de nanocelulose. ....	54
Figura 21: Micrografia obtida através da visualização dos cristais obtidos.....	56
Figura 22: Filmes de obtidos de galactomanana com e sem nanocelulose. ....	57
Figura 23: Perfil dos gráfi os tensão versus deformação para os filmes sem nanocelulose e com 3, 5 e 7% de nanocelulose. ....	58
Figura 24: Gráficos de Permeabilidade ao vapor de água versus teor de nanocelulose. Em a, para a nanocelulose das vagens e em b, para a nanocelulose das cápsulas,.....	59
Figura 25: Curvas TGA para os filmes produzidos. Em a, com a incorporação de nanovagens e em b, com incorporação de nanocápsulas. ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massa molar de galactomananas obtidas de diferentes fontes. ....	19
Tabela 2: Concentrações de nanocelulose inseridas em cada formulação de filme produzido com solução 5% de galactomanana.....	36
Tabela 3: Valores médios da composição da goma obtida das sementes da algaroba. ....	39
Tabela 4: Caracterização físico-química para a fibra das cápsulas bruta e tratada. ....	46
Tabela 5: Temperaturas iniciais e finais dos principais eventos térmicos.....	50
Tabela 6: Principais grupamentos observados nos espectros de infravermelho.....	52
Tabela 7: Índice de cristalinidade calculado pelo método de Segal. ....	54
Tabela 8: Resultados dos ensaios de resistência à tração. ....	57
Tabela 9: Valores de PVA, para os filmes de galactomanana e nanocelulose. ....	59
Tabela 10: Valore se temperatura inicial e final dos principais eventos de degradação térmicas dos filmes produzidos. ....	61

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Bionanocompósitos .....	15
2.2. <i>Prosopis juliflora</i> .....	16
2.3. Galactomanana.....	17
2.4. Fibras Vegetais.....	20
2.5. Processos de Pré-tratamentos .....	23
2.6. Filmes Biodegradáveis .....	25
3.0. OBJETIVOS .....	27
3.1. Objetivo Geral.....	27
3.2. Objetivos Específicos.....	27
4.0. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1. Matéria-Prima e Reagentes .....	28
4.2. Metodologia .....	28
4.2.1. Separação das cápsulas das vagens da <i>Prosopis juliflora</i> . .....	28
Fonte: Elaborada pelo autor. ....	29
4.2.2. Extração de galactomanana a partir das cápsulas da <i>Prosopis juliflora</i> .....	29
4.2.3. Cálculo do rendimento de extração da galactomanana .....	30
4.2.4. Caracterização da Goma obtida.....	31
4.2.5. Caracterização das fibras das cápsulas da algaroba. ....	32
4.2.6. Pré-tratamento da fibra das cápsulas da algaroba.....	33
4.2.7. Caracterização das fibras das cápsulas após pré-tratamentos.....	33
4.2.8. Obtenção de nano celulose da fibra das cápsulas da algaroba. ....	34
4.2.9. Caracterização da nano celulose obtida da fibra das cápsulas. ....	34
4.2.10. Obtenção do Bionanocompósito de galactomanana com nanocelulose. ....	36
4.2.11. Caracterização dos bionanocompósitos obtidos. ....	37
4.2.11.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA). ....	37
4.2.11.2. Ensaio de resistência à tração. ....	37
Fonte: Elaborada pelo autor. ....	38
4.2.11.3. Análise Térmica. ....	38
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
5.1. Caracterização da goma obtida .....	39
5.1.1. Composição da goma obtida .....	39

5.1.2. Caracterização térmica da goma obtida.....	40
5.1.3. FTIR da goma obtida.....	42
5.1.4. Distribuição da massa molar. ....	43
5.1.5. Determinação da razão manose/galactose.....	44
5.2. Caracterização da fibra das cápsulas da algaroba. ....	45
5.2.1. Caracterização Físico-Química .....	45
5.2.2. MEV .....	46
5.3. Caracterização da nanocelulose obtida a partir da fibra das cápsulas da algaroba.....	48
5.4.1. TGA.....	48
5.4.2. FTIR .....	50
5.4.3. DRX .....	53
5.4.4. Potencial Zeta.....	54
5.4.5. MET .....	55
5.5. Caracterização dos bionanocompósitos obtidos.....	56
5.5.1. Ensaio de resistência à tração .....	57
5.5.2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	59
5.5.3. Análise Termogravimétrica.....	60
6.0. CONCLUSÃO .....	63
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país de dimensões continentais, com uma das maiores reservas de água doce do mundo, intensa radiação solar e clima diversificado. Fatores esses que contribuem para que o país ostente a maior biodiversidade do planeta. Toda essa variabilidade natural está sendo vista por um novo ângulo. A utilização responsável dos recursos naturais evoluiu e vai muito além do uso consciente e racional. É preciso aproveitar ao máximo a abundante e renovável biodiversidade natural. Para isso uma nova perspectiva tem ganhado força, a utilização dos recursos naturais como fonte de novas tecnologias (Carioca, et al., 2010).

Nos últimos anos, pesquisas vêm comprovando que é possível utilizar matérias-primas renováveis para a obtenção de novos produtos. Na área de materiais a extração de produtos oriundos da natureza tem ganhado força, a utilização de polissacarídeos, polímeros naturais, é investigada sob olhar atento e na expectativa de várias aplicações. Também tem se destaque a obtenção e utilização de nanocristais de celulose provenientes de diferentes fontes naturais. A celulose é um polissacarídeo linear, semicristalino encontrado nos vegetais, associado à hemicelulose e lignina sendo necessários processos que a isolem da forma associada. A inserção de nanocristais ou nanowhisker de celulose como carga de reforço em matrizes poliméricas tem sido frequentemente estudada (Dong, et al., 2012; Dash, et. al., 2012; Henrique, et. al., 2013) . Fatores como elevada disponibilidade, o fato de ser inteiramente biodegradável e elevada razão de aspecto têm contribuído para o desenvolvimento de pesquisas, que têm comprovado a eficiente melhoria das propriedades mecânicas e de barreira em materiais incorporados com nanocelulose (Fortunati, et. al., 2012).

Dentro desse contexto encontra-se a *Prosopis juliflora*, comumente conhecida como algaroba, uma planta de médio porte que teve o seu cultivo disseminado por todo Nordeste brasileiro, com uma produção anual estimada de 9000 kg de vagens (frutos) da algaroba em uma área plantada superior a 500 mil hectares. Adaptou-se bem ao clima dessa região, por se desenvolver em regiões com precipitações pluviométricas entre 150 mm e 1.200 mm anuais e é utilizada, principalmente, como alimento para os rebanhos de caprinos e ovinos especialmente nos períodos de estiagem. Por pertencer à família Leguminosae, a algaroba possui, no endosperma, um polissacarídeo do tipo galactomanana, que desempenha a função de

fonte de energia para o embrião. Esse polissacarídeo é formado por uma longa cadeia de manose com ramificações de galactose e detém considerável interesse das indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil, entre outras, por possuir a característica de formar soluções aquosas com elevada viscosidade mesmo em baixas concentrações. A crescente demanda, por fonte de renda, na região em que a algarobeira está inserida, em especial nos períodos de seca, remete a uma maior exploração das potencialidades dessa planta como, por exemplo, sua utilização como fonte de galactomanana e aplicação de suas fibras na obtenção de bionanocompósitos.

No presente trabalho, a algaroba é utilizada como plataforma para a elaboração de bionanocompósitos, por meio da utilização de frações extraídas de suas vagens (galactomanana e fibras).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Bionanocompósitos

A busca por novos materiais tem ganhado destaque no âmbito das matérias-primas renováveis. O interesse por “materiais verdes” ou biomateriais, derivados de fontes naturais tem agitado o meio acadêmico e industrial (Fortunati, et al. 2012). Propriedades específicas são necessárias e determinam suas aplicações.

Muitas vezes um determinado material não apresenta o desempenho desejado, assim é realizada a junção do material em questão com outro, a fim de melhorar suas propriedades, caracterizando assim um compósito. Compósitos são materiais constituídos por dois ou mais componentes, onde o que estiver em maior quantidade é denominado matriz e o em menor quantidade de reforço (Dash, et al., 2012). Inserido nesse contexto encontram-se os nanocompósitos.

Nanocompósitos apresentam um de seus componentes em escala nanométrica, ou seja, um de seus componentes possui pelo menos uma dimensão entre 1 a 100 nm. Tais materiais tem ganhado grande interesse nos últimos anos devido à sua capacidade em melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade térmicas quando comparados a polímeros puros ou compósitos fora da escala nano e detalhe, tais melhorias ocorrem a baixas concentrações de carga. Alguns materiais já são incorporados nessa escala como os nanotubos de carbono, nanopartículas inorgânicas e nanocristais de celulose (Dong, et. al., 2012). Este último pode ser obtido a partir das abundantes e variáveis fibras vegetais, através de processos químicos ou físicos e têm adquirido grande interesse e positivas perspectivas quanto a suas aplicações.

Muitos trabalhos relatam o estudo e obtenção de nanocelulose de diferentes fontes. Teodoro e colaboradores (2011) estudaram o efeito das condições de hidrólise na obtenção de nanocelulose a partir da fibra de sisal. No mesmo ano, Mandal e Chakrabarty obtiveram nanocelulose do bagaço de cana-de-açúcar. Em 2012, Rosa, S.M.L., em sua tese de doutorado, isolou nanocristais de celulose da casca de arroz, da testa de soja e estudou seus efeitos como reforço em compósitos com polipropileno. Ano em que Dash, Li e Ragauskas utilizaram madeira para obter nanocelulose. Em 2013, Neto e colaboradores extraíram nanocristais de celulose da casca de soja, Moraes e colaboradores utilizaram como fonte o línter de algodão e Henrique e colaboradores obtiveram nanocelulose da fibra das sementes de manga. Este último trabalho utiliza um resíduo agroindustrial (caroço de manga), podendo ser uma alternativa para a sua utilização, em especial nos países tropicais, onde esta fruta é muito comum.

Acima foram citadas algumas fontes já exploradas na obtenção dos nanocristais. Em todos os trabalhos citados a obtenção se deu por via química, através de hidrólise ácida. Porém cada matéria-prima, para obtenção de nanocelulose, é tratada de uma forma diferente. São aplicados diferentes pré-tratamentos, antecedentes a hidrólise ácida já que mesmo sendo todos materiais lignocelulósicos as proporções em sua composição, como também a morfologia das fibras, são únicas. Neste trabalho serão utilizadas, como

fonte de nanocelulose, as fibras da algaroba e os métodos de obtenção serão aplicados obedecendo à composição de cada um e buscando o pré-tratamento mais adequado.

## **2.2. *Prosopis juliflora***

Comumente conhecida no Brasil como algaroba ou algarobeira, a *Prosopis juliflora* (Figura 1) pertence à família das leguminosas. As diversas plantas pertencentes à família Leguminosae possuem como fonte de energia para o embrião um endosperma composto por um polissacarídeo neutro denominado galactomanana, dotado de interesse para diferentes segmentos da indústria (Azero; Andrade, 1999). A algaroba foi introduzida no Brasil em Serra Talhada, PE, em meados de 1942. Por se adaptar facilmente a regiões áridas e semiáridas, principalmente em regiões onde as precipitações pluviométricas estejam entre 150 a 1200 mm anuais e temperatura média anual superior a 20°C, disseminou-se com facilidade por todo Nordeste brasileiro e é nessa região onde é cultivada. Apresenta altura entre 6 a 15 metros e possui vagens ou frutos secos que variam muito quanto ao peso, forma e tamanho. O interior das vagens contém, em média, vinte sementes, com elevada dureza e protegidas por uma resistente camada fibrosa, denominada cápsula (Ribasky, et al., 2009; Oliveira, et al., 1999).

Figura 1: Algaroba no Nordeste brasileiro



Fonte: <http://bodecomfarinha.blogspot.com.br/2013/01/umbuzeiros-e-algaroba-sapiens.html>



Seus frutos, Figura 2, são potencial fonte de carboidratos e proteínas, sendo a algaroba utilizada na alimentação humana, como farinha. Essa sua característica estimula seu cultivo e sua utilização também no suprimento animal, tais como bovinos e caprinos, principalmente nos períodos de estiagem.

Figura 2: Frutos da algaroba. Em a: vagens; Em b: cápsulas e em c: as sementes.



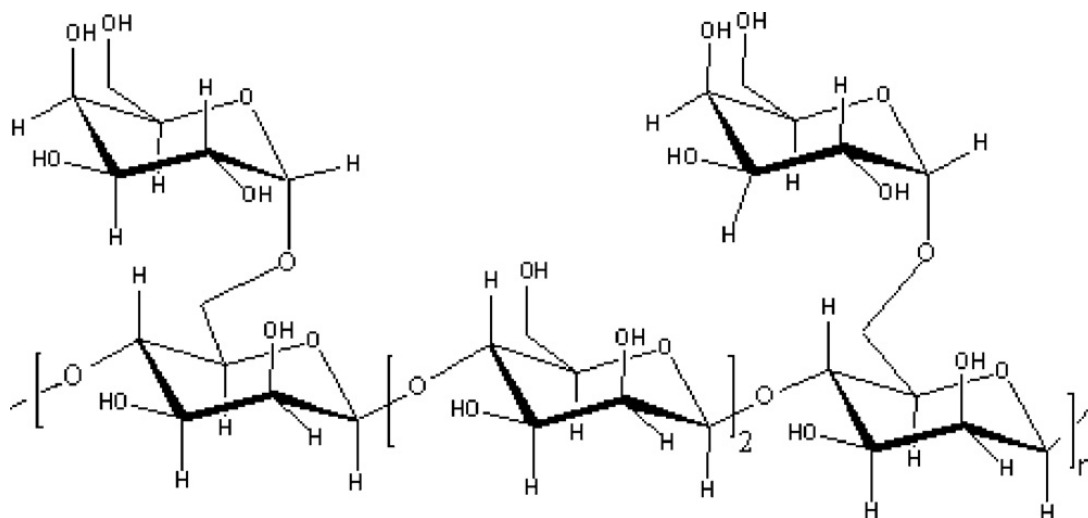
Fonte: Elaborada pelo autor.

Neste trabalho as vagens da algaroba serão aproveitadas de uma nova maneira, como fonte de novos materiais. Para isto suas fibras serão utilizadas como fonte de nanocristais de celulose e do seu endosperma será extraído um polissacarídeo denominado galactomanana.

### 2.3. Galactomanana

A galactomanana é um polissacarídeo neutro encontrado no endosperma de inúmeras plantas, em especial as leguminosas, e funciona como reserva energética para o embrião (Bento, et. al., 2013; Cerqueira, et. al., 2011; Cerqueira, et. al., 2009). Possui duas unidades monoméricas, manose e galactose, e a razão entre essas unidades básicas varia de acordo com a sua fonte e o método de extração (Bento, et. al., 2013). Sua estrutura, figura 3, é formada por uma longa cadeia de D-manose, ligadas através de ligações  $\beta(1-4)$ , com ramificações simples de D-galactose, substituídas de forma  $\alpha(1-6)$  (Pollard, et. al., 2010).

Figura 3: Estrutura da galactomanana extraída da *Cassia pleurocarpa*, com uma razão manose/galactose de 3:2.



Fonte: Singh, 1999.

Apresenta elevada massa molar, que varia de acordo com a fonte e o método de obtenção tabela 1, e forma soluções aquosas de elevada viscosidade a baixas concentrações, o que a torna interessante para o uso humano. A principal aplicação da galactomanana ocorre como agente estabilizante de emulsões, podendo ser assim utilizada na indústria de alimentos, cosméticos, têxtil, farmacêutica e biomédica (Cerqueira, et al., 2009; Azero; Andrade, 1999). Além disso, recentemente, pesquisas têm sido desenvolvidas e mostraram que a galactomanana apresenta interessante potencial para ser utilizada na formulação de filmes para embalagens e revestimentos, aliando a sua característica de formar soluções viscosas a baixas concentrações com o fato de ser necessário basicamente, apenas água para sua preparação (Cerqueira, et al., 2011).

Dentre as inúmeras leguminosas, apenas três são amplamente utilizadas como fonte de galactomanana comercial, *Ceratonia siliqua* (goma alfarroba), *Cyamopsis tetragonolobus* (goma guar) e a *Caesalpineia spinosa* (goma tara) (Cerqueira, et al., 2011; Azero; Andrade, 1999). Pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de caracterizar a galactomanana de outras fontes para sua possível utilização no mercado e aplicação na elaboração de filmes para embalagens. A fonte de galactomanana em questão é a algaroba. Alguns estudos, como os de Vieira e colaboradores (2007), Azero e Andrade (2002) e Bhatia, Gupta e Soni (2014) já extraíram e caracterizaram galactomanana do endosperma da algaroba, entretanto, o que

se observa na literatura é que a extração é feita de forma manual, dificultando sua aplicação em uma escala maior. No trabalho atual será exposta uma metodologia que possibilita, através de operações unitárias, a extração de galactomanana não partindo do endosperma, mas sim das cápsulas da algaroba, tendo como ponto de partida suas vagens.

Tabela 1: Massa molar de galactomananas obtidas de diferentes fontes.

Origem da Galactomanana	$M_w/10^6$ (g/mol)	$M_w/M_n$
<i>Caesalpinia pulcherima</i>	1.3	1,5
<i>Caesalpinia spinosa (tara)</i>	1.4	2,0
<i>Cassia alata</i>	0.86	3,3
<i>Cassia didymobotria</i>	0.89	1,9
<i>Cassia fistula</i>	1.1	3,1
<i>Cassia grandis</i>	1.1	1,6
<i>Cassia javanica</i>	1.2	1,3
<i>Cassia laevigata</i>	1.1	1,9
<i>Cassia multijuga</i>	1.2	1,6
<i>Cassia nodosa</i>	1.3	1,5
<i>Cassia renigera</i>	1.2	1,6
<i>Cassia spectabili</i>	2.1	1,3
<i>Ceratonia siliqua</i>	1.0	1,6
<i>Gleditsia triacanthos</i>	1.0	1,5
<i>Parkinsonia aculeata</i>	0.99	1,7
<i>Parkinsonia africana</i>	1.2	1,2
<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	2.6	2,0
<i>Sesbania egyptica</i>	3.1	3,5
<i>Sesbania grandiflora</i>	3.0	6,2
<i>Sesbania sesban</i>	2.4	1,9
<i>Trigonella foenum-graecum</i>	3.0	1,3

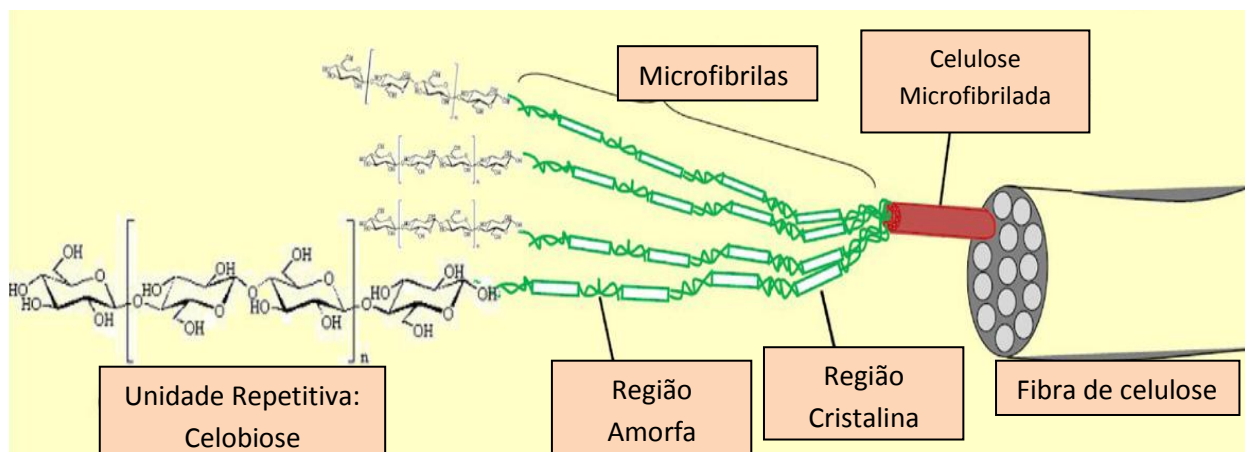
Fonte: Polard, 2010 (Adaptada).

## 2.4. Fibras Vegetais

Fibras vegetais são comumente encontradas na flora mundial, podendo compor as mais diversas partes das plantas como, caule, folha, fruto, raiz e sementes. Independentemente da fonte, todo material lignocelulósico possui em sua composição, como componentes principais, a celulose, lignina e hemicelulose, que são responsáveis pelas propriedades mecânicas das fibras e se encontram em diferentes proporções na natureza (Ferreira, 2009).

A celulose é o polímero natural mais abundante do mundo. Sua principal fonte é a madeira, embora possa ser obtida por outras fontes fibrosas, além de algumas espécies de algas e bactérias (Ferreira 2009). Possui uma estrutura semicristalina, com elevado grau de cristalinidade e formada por unidades de D-glicose, sem ramificações, unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , por isso é classificada como homopolissacarídeo linear. Pode apresentar grau de polimerização entre 10 a 15 mil cadeias e a sua unidade repetitiva recebe o nome de celobiose, um dímero, conforme mostrado na Figura 4 (Lavoine, 2012). Como os polissacarídeos apresentam muitos grupos hidroxilas, a formação de interações dipolo-dipolo, mais especificamente de pontes de hidrogênio, tem uma considerável importância em suas estruturas, podendo a celulose formar essas ligações de forma intra e intermolecular (Wilmo, 2008; Khalil, 2012).

Figura 4: Estrutura da celulose.

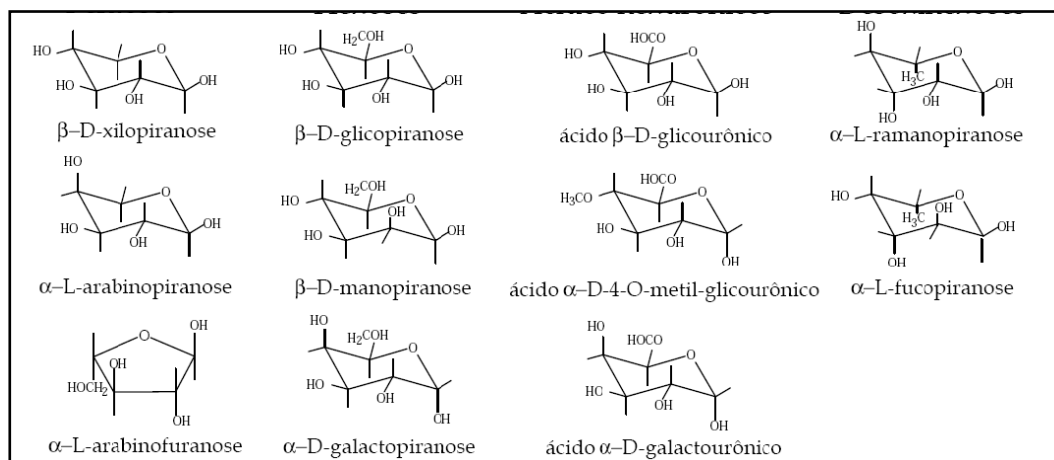


Fonte: Lavoine, 2012.

Diante da necessidade do desenvolvimento de materiais oriundos de fontes renováveis, a celulose tem ocupado posição de destaque como biopolímero e, cada vez mais, pesquisas utilizam seus nanocristais como material de reforço em diferentes matrizes poliméricas, aumentando sua resistência e alterando algumas de suas importantes propriedades como condutividade, ópticas, magnéticas e elétricas. Esses nanocristais correspondem às regiões organizadas das fibras de celulose já conhecidas, podendo ser isolados por hidrólise ácida, onde prevalece às diferenças nas cinéticas de reações entre as regiões cristalinas, mais resistentes, e amorfas, mais suscetíveis a hidrólise (Silva, 2009; Khalil, Bhat, Yusra; 2012). Porém, para um ataque eficiente do ácido a parte amorfa da celulose é necessário o isolamento da mesma, removendo ao máximo a lignina e as hemiceluloses.

Hemiceluloses, ou polioses, também são polissacarídeos, mas são ramificados, não cristalinos e com baixo grau de polimerização. Geralmente são formadas por uma mistura de pentoses como D-xilose e L-arabinose e, em menor proporção, hexoses como D-galactose, D-manose, D-glicose e os ácidos glucurônicos, podendo apresentar vários desses monossacarídeos polimerizados em grau, bem inferiores à celulose, entre 100 a 200 cadeias (Silva, 2009). Intercalam as microfibrilas de celulose, sendo uma das responsáveis pelas propriedades estruturais da parede celular dos vegetais e conferindo-a elasticidade (Ferreira, 2009). Na Figura 5 pode-se observar os possíveis monômeros constituintes das hemiceluloses.

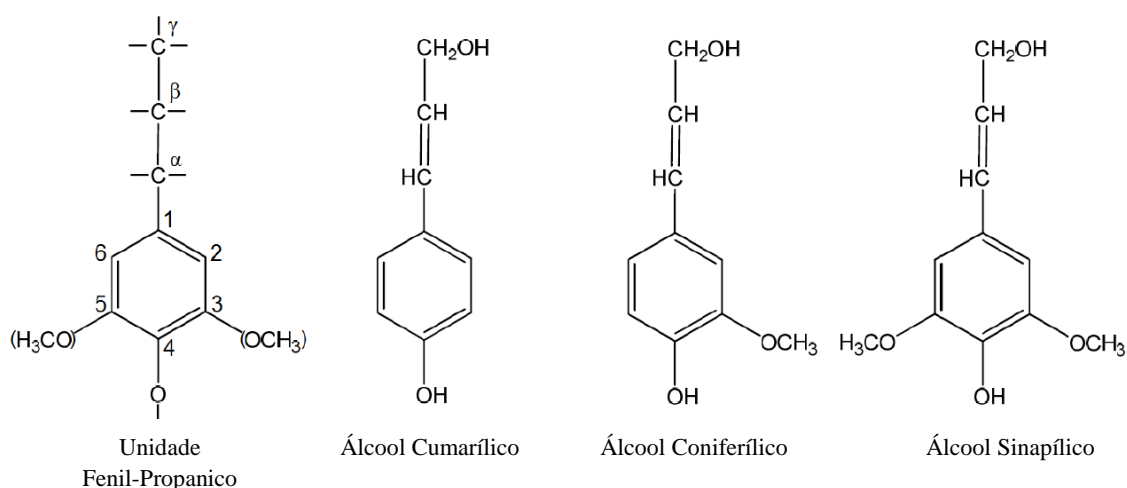
Figura 5: Monômeros envolvidos na composição de hemiceluloses.



Fonte: Novo, 2012.

A lignina é um polifenol responsável pela resistência à compressão das fibras vegetais, atua no transporte de nutrientes e água e dificulta a penetração de organismos que possam vir a ser danosos para as plantas. É uma macromolécula amorfa, complexa e é originada a partir da polimerização de unidades fenil-propanos com diferentes alcoóis, principalmente os alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico (Piló-Veloso, et. al., 1993; Novo, 2012), conforme estruturas mostradas na Figura 6.

Figura 6: Unidades básicas constituintes da lignina.



Fonte: Novo, 2012

Devido à complexidade de sua estrutura e à reatividade, o isolamento da lignina é dificultado, não sendo possível definir uma estrutura única para essa macromolécula, o que condiciona o arranjo de suas cadeias a fonte da qual a mesma é extraída e à forma como é realizada a extração. Por possuir características, como baixa densidade e por sua natureza fenólica, a lignina pode ser usada como carga na formulação de compósitos, gerando produtos biodegradáveis e aumentando a resistência térmica, à oxidação e irradiação desses materiais (Silva, 2009), como também pode ser aplicada na produção de resinas fenólicas e como fonte de produtos químicos aromáticos (Huijgen, et. al.; 2012).

É entendido, então que as fibras lignocelulósicas, consistem de um agregado microfibrilar formando biocompósitos celulares de uma matriz amorfa, composta por hemiceluloses, lignina, extrativos e traços, reforçados por microfibrilas celulósicas semicristalinas. Cada microfibrila de celulose é composta por cristalitos (sequência de unidades de celulose), ligados entre si por regiões amorfas que agem como defeitos estruturais. Estes defeitos, quando submetidos a ataque ácido, são responsáveis pela redução da microfibrila em seus cristalitos e em até pequenos monocristais, originando os nanocristais, whiskers ou nanocelulose (Dufresne, 2013; Dufresne, 2008).

A nanocelulose apresenta elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro), o que a credencia como excelente material na aplicação em nanocompósitos, sendo necessárias pequenas quantidades para promover mudanças significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (Khalil, Bhat, Yusra; 2012). A principal aplicação dos nanocristais é como agente de reforço em matrizes poliméricas, já que as fortes interações, entre carga-matriz e carga-carga, formam uma rede contínua conferindo excelentes propriedades mecânicas aos nanocompósitos. Tal importância tem-se dado ao assunto, que estudos recentes preveem um aumento, na produção de nanocelulose, de 1000% nos próximos dois anos (Boufi, Kaddami, Dufresne; 2013).

## **2.5. Processos de Pré-tratamentos**

A matriz vegetal deve passar por pré-tratamentos, com o intuito de desagregar os seus constituintes. Para um processo de hidrólise eficiente é preciso desconstruir o complexo lignocelulósico, removendo ou desagregando a lignina e as

hemiceluloses. Pode-se citar como exemplo os processos de mercerização, organossolve, explosão a vapor e hidrotérmico.

Dentre os pré-tratamentos utilizados em fontes lignocelulósicas, um tem ganhado destaque, pois não utiliza-se reagentes químicos, mas sim apenas água.

De natureza física, o processo hidrotérmico utiliza apenas água a altas pressões para hidrolisar hemiceluloses. As hemiceluloses constituem entre 20 a 40% em peso da biomassa, como já foi mencionada é amorfa, por causa da sua natureza ramificada, e conseqüentemente mais facilmente hidrolisada aos seus monômeros em comparação com a celulose. Quando submetido a tratamentos com água a temperaturas elevadas, tais estruturas amorfas podem ser removidas, além de aumentar a área superficial da biomassa como um todo (Huber, Iborra, Corma, 2006).

No decorrer do processo hidrotérmico a água, sob pressão, penetra o complexo lignocelulósico, hidratando a celulose, removendo parte da lignina e a maior parte das hemiceluloses. Vários estudos fazem uso desse processo para obtenção de monossacarídeos que serão empregados na produção de etanol, através de fermentação, tais estudos confirmam que a temperatura deve ser bem controlada, pois o aumento excessivo pode acarretar na principal desvantagem deste pré-tratamento: a formação de hidroximetilfurfural, furfural e até de compostos fenólicos (Negro, et al., 2003; Fernandés-Cegrí, et. al., 2012). Tais processos de pré-tratamentos também são utilizados na indústria de papel, seguidos de branqueamentos.

O branqueamento de polpas celulósicas buscam polpas de elevada qualidade, aumento de alvura, com baixos custos e menores impactos ambientais. Entre as substâncias o  $\text{ClO}_2$  é muito utilizado em branqueamentos, porém a formação de organoclorados causa grande impacto ao meio ambiente. Reagentes alternativos têm sido utilizados nos processos, em especial fortes agentes oxidantes, com elevada reatividade e que não tenham efeitos danosos ao meio ambiente. Um reagente alternativo muito empregado é o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , um agente oxidante muito reativo e que gera em sua decomposição apenas oxigênio e água (Colodette, 1981).



## 2.6. Filmes Biodegradáveis

Os plásticos convencionais, em especial os derivados do petróleo, dominam o setor de embalagens, fatores como diversidade, baixo custo e o alto apelo mercadológico contribuem para esse domínio. O mundo consome cerca de 150 milhões toneladas de materiais plásticos em que 37,3 %, está nas embalagens. Vários tipos de plásticos podem ser reciclados, mas somente 7 % atualmente são. O restante são abandonados em aterros (80%) ou incinerados (8%). A maioria dos plásticos não é biodegradável o que significa que eles levarão um longo tempo para serem degradados naturalmente (Pinheiro A.C., et. al., 2010).

Diante deste cenário os polímeros naturais, biodegradáveis e não tóxicos tem ganhado importância no meio científico. Vários são os estudos com esses materiais, dentre eles, tem ganhado destaque a utilização desses biopolímeros na produção de filmes (Cerqueira, et al.; 2011). Um filme é uma película pré-formada e só posteriormente são empregados para a sua função.

Filmes podem apresentar diferentes espessuras, ser formados por diferentes substâncias e até mais de uma. São utilizados com o intuito de aumentar a vida de prateleira dos alimentos, sem apresentar nenhum risco à saúde do consumidor. Uma das características mais importantes na aplicação de um biofilme é a sua resistência à umidade, pois a perda de água está relacionada à perda de massa e de qualidade do alimento. A propriedade de barreira a gases, como oxigênio e dióxido de carbono, também é desejada já que esses gases favorecem a degradação de lipídios, pigmentos, componentes do *flavor* e vitaminas (Oliveira, T.A., et. al, 2011; Oliveira, C.S.; Grden, L.; Ribeiro, M.C.O., 2007). Dentre as principais substâncias estudadas e utilizadas para a produção de filmes e revestimentos comestíveis encontram-se as proteínas, os lipídios e os carboidratos. Este último terá destaque neste trabalho.

Os polissacarídeos são polímeros naturais cujos monômeros recebem o nome de monossacarídeos. Podendo fazer parte de sua composição apenas uma unidade monomérica, assim se classificam como homopolissacarídeos, ou diferentes unidades, denominando-os heteropolissacarídeos (Lehninger, 2011). Podem ser encontrados em diversas fontes tais como: algas, fungos, diferentes partes das plantas, animais e bactérias por isso apresentam diferentes funções, algumas até desconhecidas (Cunha, P. L. R.; Feitosa, J. P. A., 2009).

Em geral os polissacarídeos apresentam alta afinidade por água, devido a inúmeros grupos hidroxilas em suas estruturas. Portanto espera-se que os filmes constituídos por essa classe de substâncias apresente baixo desempenho de barreira à água e boas propriedades de barreira a gases (Luvielmo, M.M.; Lamas, S.V.; 2012). Sua aplicação em filmes pode possuir grande apelo mercadológico conferindo ao alimento brilho e transparência, melhorando seu aspecto visual. É importante salientar que quando utilizado para tal fim é comum a utilização de um plastificante, para melhorar as interações entre os componentes do filme e assim aumentar a flexibilidade facilitando o processamento do mesmo. Os principais polissacarídeos utilizados na elaboração de

filmes e revestimentos comestíveis são o amido, alginato, pectina, carragenana e quitosana (Pinheiro A.C., et. al., 2010).

Vários estudos buscam desenvolver a aplicação de novas matérias-primas na formulação de filmes, algumas delas têm ganhado destaque. As galactomananas apresentam-se como um material promissor para o desenvolvimento de biofilmes com aplicação em embalagens, pois suas soluções apresentam elevada viscosidade a concentrações baixas e é necessário basicamente água para sua preparação. Testes foram realizados com o intuito de avaliar a eficácia de filmes de galactomanana no aumento da vida de prateleira de alguns alimentos como frutas cítricas, manga, queijo e maçã, porém alguns desafios são encontrados. Biofilmes desse polissacarídeo apresentam boas propriedades de barreira a gases, mas são muito hidrofílicos sendo muito permeável a vapores de água. Além disso, são encontrados no endosperma das sementes de leguminosa, podendo sua extração requerer um processo dispendioso. Para contornar essas dificuldades tem-se utilizado outros materiais em conjunto tais como colágeno e amido (Cerqueira, et.al., 2011). No presente trabalho estudaremos o efeito da adição de nanocelulose em filmes de galactomanana avaliando algumas de suas principais propriedades.

### **3.0. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Explorar as potencialidades da algaroba como plataforma para elaboração de bionanocompósitos, utilizando galactomanana e a fibra extraídas de suas cápsulas.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

Extrair e caracterizar a galactomanana das sementes da algaroba;

Obter nanocelulose a partir da fibra das cápsulas da algaroba;

Produzir um bionanocompósito de galactomanana e nanocelulose.

Estudar o efeito da adição da nanocelulose obtida, nas propriedades dos bionanocompósitos produzidos.

## **4.0. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Matéria-Prima e Reagentes**

As vagens da algaroba foram cedidas pela Embrapa Algodão, situada em Campina Grande-PB, secas ao sol e armazenadas em sacos plásticos a temperatura ambiente.

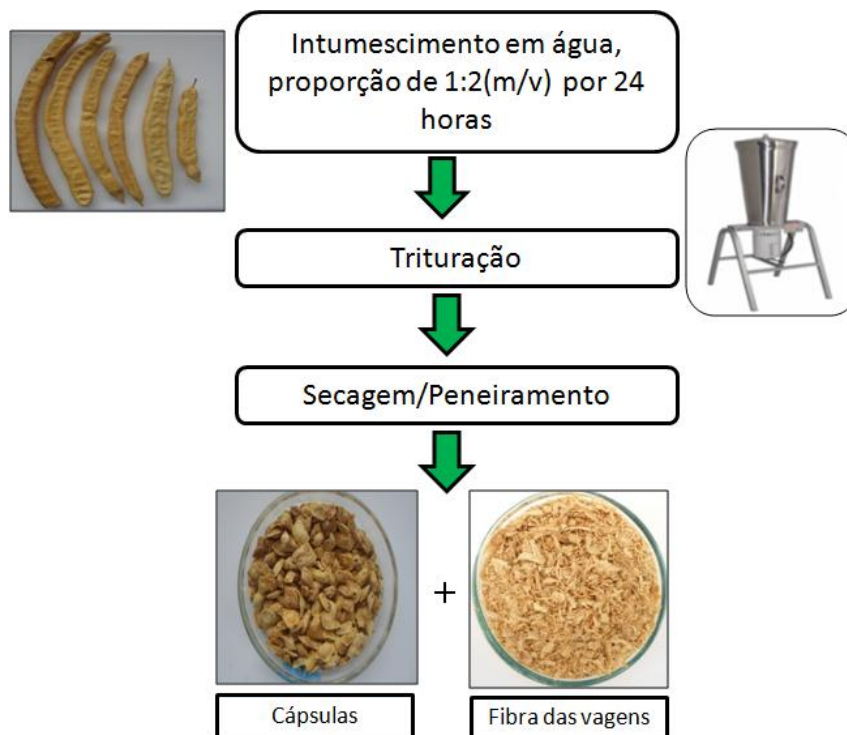
Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional e como recebidos do fornecedor.

### **4.2. Metodologia**

#### **4.2.1. Separação das cápsulas das vagens da *Prosopis juliflora***

As vagens foram imersas em água por 24 horas, em uma proporção de 1:2 (m/v). Em seguida, triturou-se o material em liquidificador industrial para obtenção das cápsulas com as sementes. Deste processo obteve-se uma fração líquida e outra fração sólida, composta por fibra mais cápsulas, que foi seca ao sol durante 24 horas. Após secagem, as fibras foram separadas das cápsulas com o auxílio de uma peneira de uso comum, assim foi possível separar as cápsulas da fibra das vagens da algaroba, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma da separação das cápsulas das vagens.

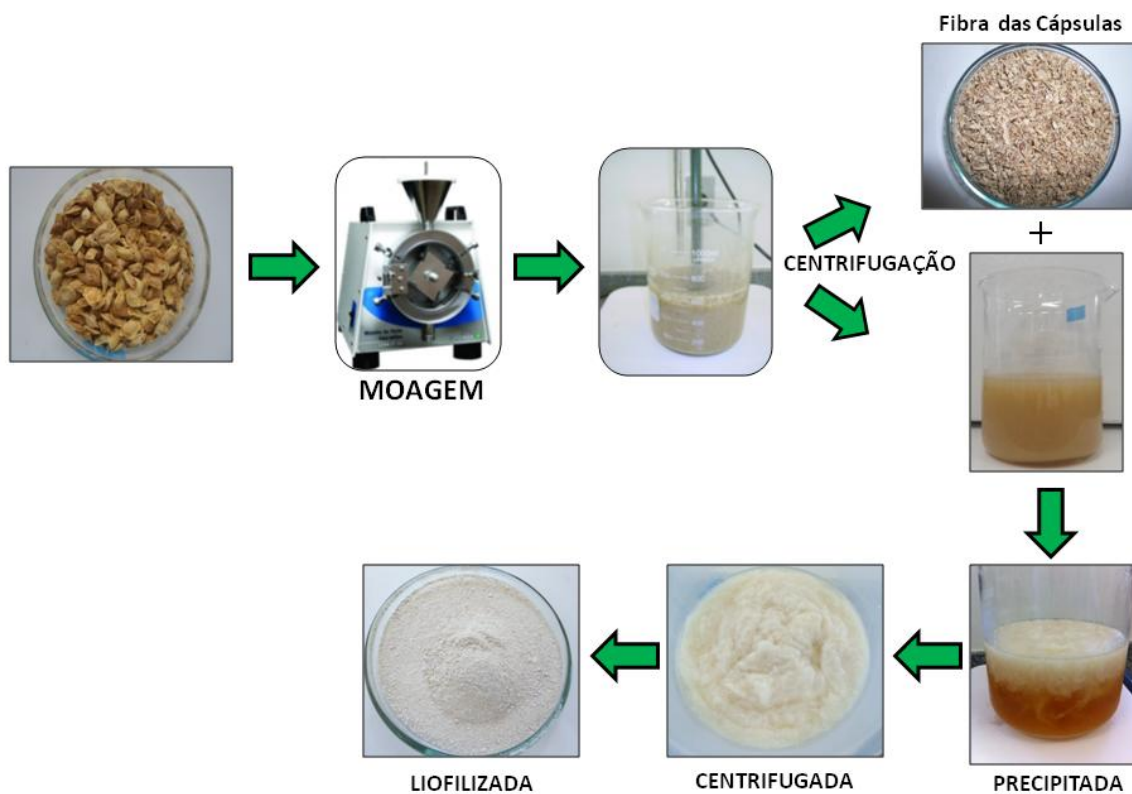


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2. Extração de galactomanana a partir das cápsulas da *Prosopis juliflora*

As cápsulas foram moídas em moinho de facas tipo Willye com peneira de 30 mesh. Após, 200 g do material moído foi imerso em 1200 mL de água destilada (razão de 1:6), em um Becker de 2 litros, o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 50 °C durante 1 hora. Decorrido o tempo, o material passou por filtração, obtendo-se uma porção fibrosa, denominada fibra das cápsulas, e uma solução viscosa, que foi centrifugada, duas vezes, durante 15 minutos, a 13000 RPM e 20 °C, para remoção de impurezas ainda presentes na solução. Em seguida precipitou-se a galactomanana pela adição de álcool etílico comercial a 92,8° INPM, na proporção de 1:2, respectivamente, após nova centrifugação, nas mesmas condições das realizadas anteriormente, obteve-se uma goma que foi liofilizada e caracterizada. A metodologia escrita está exposta no fluxograma da Figura 8.

Figura 8: Fluxograma de extração da galactomanana das cápsulas da algaroba.



Fonte: Elaborada pelo autor

#### 4.2.3. Cálculo do rendimento de extração da galactomanana

O rendimento foi calculado de duas maneiras, tomando duas diferentes bases para o cálculo. Inicialmente foi calculado o rendimento de extração a partir da massa de cápsula moída. E o seu valor foi obtido pela equação abaixo:

Rendimento (% na massa de cápsulas) =

$$(\text{Massa de goma liofilizada} \div \text{Massa de cápsulas moídas}) \times 100$$

A segunda base de cálculo de rendimento foi realizada com base massa de sementes moídas. Para esse cálculo cápsulas foram pesadas (10 g), manualmente abertas e retirou-se as sementes contidas no interior das cápsulas, a fim de obter uma massa média de sementes contidas em uma massa fixa de cápsulas, este procedimento foi realizado em triplicata. Conhecido o resultado o rendimento baseado na massa das sementes foi obtido pela equação;

Rendimento (% na massa de sementes) =

$$(\text{Massa de goma liofilizada} \div \text{Massa de semente moídas}) \times 100$$

#### **4.2.4. Caracterização da Goma obtida**

Após a liofilização, as amostras de goma da algaroba foram moídas em moinho analítico, devido a menor quantidade, e pesadas para o cálculo do rendimento de extração. Em seguida, caracterizadas quanto à sua composição e suas características químicas e térmicas. Foi determinado o teor de lipídios e de proteínas, de acordo com o procedimento descrito pelas normas do Instituto Adolf Lutz, umidade utilizando uma balança de infravermelho e análise de cinzas, de acordo com a norma TAPPI T 413, essas análises foram realizadas em triplicatas.

##### **4.2.4.1. Análises Térmicas**

Foram utilizadas duas análises térmicas para caracterizar a galactomanana, a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A TGA foi realizada no laboratório de análise térmica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, onde aproximadamente 10mg da amostra foram levados a um equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39, com ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10°/min, em uma faixa de temperatura de 25 a 600° C utilizando um porta amostra de alumina. A análise de DSC foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa em um equipamento DSC Q20 V24.9 Build 121 utilizando o gás nitrogênio e uma massa de 4,6 mg de amostra. O experimento foi realizado a uma taxa de 10°C/min com uma temperatura de equilíbrio de 30°C e uma temperatura final de 400°C.

Foi realizada a análise de TGA para a fibra das vagens bruta, tratada e para a nanocelulose. Essas análises foram realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa em um equipamento STA 6000/8000, PerkinElmer, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°/min na faixa de temperatura de 30 a 800°C.

#### **4.2.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).**

As análises de FTIR foram realizadas no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, em um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABB-BOMEM, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas de KBr.

#### **4.2.4.3. Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

A análise de distribuição da massa molar por GPC foi realizada no laboratório de Polímeros no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. O equipamento utilizado foi um cromatografo SHIMADZU LC-10AD com detector de índice de refração RID-10A a 40°C. A análise foi realizada com padrões de pupulana e uma coluna Ultrahydrogel linear 7,8 x 300 mm, fase móvel de  $\text{NaNO}_3$  0,1 mol/L, fluxo de 0,5 mL/min e o volume de amostra injetada foi de 20  $\mu\text{L}$ .

#### **4.2.4.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A determinação da razão manose/galactose por  $\text{RMN}^1\text{H}$  foi desenvolvida no Laboratório Multiusuário de Produtos Naturais da Embrapa Agroindústria Tropical. Em um espectrômetro Agilent DD2, composto por magneto de 14,1 Tesla, munido de uma sonda dual de 5 mm, operando na radiofrequência do  $^1\text{H}$  a 600 MHz. A amostra foi previamente dissolvida em 0,6 mL de água deuterada (Cambridge Isotope Laboratories) e transferidas para um tubo de vidro apropriado (Wilmad). O experimento de  $\text{RMN}^1\text{H}$  foi realizado a 80 °C, utilizando-se um número de transientes de 16 scans e tempo de espera de relaxação longitudinal ( $d_1$ ) de 20 s.

#### **4.2.5. Caracterização das fibras das cápsulas da algaroba**

As fibras das cápsulas foram moídas em moinho de facas tipo Willye com uma peneira de 60 mesh, em seguida, foram caracterizadas, em triplicata, de acordo com as normas TAPPI em relação aos teores de lignina (T 222, 250), extrativos (T 204 om-07), cinzas (T 413), hemicelulose e celulose (T19 m-54). A fibra também foi



caracterizada quanto ao seu teor de umidade, utilizando uma balança de infravermelho, seu comportamento térmico pela análise termogravimétrica, Microscopia eletrônica de varredura, seus principais grupos funcionais por FTIR e seu grau de cristalinidade por Difração de Raios X.

#### **4.2.6. Pré-tratamento da fibra das cápsulas da algaroba**

O processo de pré-tratamento foi inicialmente realizado através do método de auto-hidrólise. Para tal 10 g de fibra moída foram levadas há um mini reator higt, com água na proporção de 1:10 (m/v), e permaneceu durante 10 minutos contados a partir do momento em que a temperatura atingiu 200°C. Passados os 10 minutos, o material foi filtrado com o auxílio de bomba a vácuo adicionando água até que a mesma não apresentasse coloração após a filtração. Foi então possível separar o líquido da fibra. A fibra foi submetida a dois branqueamentos na proporção de 1:10 (m/v) com uma solução de NaOH 10 % e igual proporção com solução de 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após cada branqueamento a fibra foi filtrada e lavada até pH neutro.

#### **4.2.7. Caracterização das fibras das cápsulas após pré-tratamentos**

Após as purificações descritas acima, as fibras tratadas foram novamente caracterizada, em triplicata, quanto a seus teores de lignina, hemicelulose, celulose, extrativos, cinzas, umidade, de acordo com as normas TAPPI, microscopia eletrônica de varredura. As análises termogravimétricas, difração de raios X e FTIR, também foram realizadas em conjunto com as nanoceluloses obtidas, afim de comparação com seus valores iniciais e avaliação da purificação utilizada. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Embrapa Agroindústria Tropical em um microscópio eletrônico modelo Zeiss DSM-940A, a 30 keV em um modo de imagem secundária de elétrons (SEI). As amostras foram revestidas com platina em um metalizador Emitec 550 K.

#### **4.2.8. Obtenção de nano celulose da fibra das cápsulas da algaroba**

Após os dois branqueamentos a amostra foi submetida à hidrólise ácida, com ácido sulfúrico 60% (v/v), a 50°C, por 1 hora, na proporção de 1:20 (m/v). Ao fim do tempo, a reação foi interrompida com água deionizada gelada, na proporção de 1:10 (v/v) de solução/água. Posteriormente, a amostra foi centrifugada a 13000 rpm, por 15 minutos a 20°C, foi descartado o sobrenadante, em seguida, levada ao ultrassom de ponteiros a 60 Hz por 4 minutos. Esse procedimento foi repetido três vezes. Por fim a amostra foi introduzida em membrana de diálise e colocada em água destilada onde permaneceu até neutralizar o seu pH.

#### **4.2.9. Caracterização da nanocelulose obtida da fibra das cápsulas**

A nanocelulose obtida foi caracterizada quanto a sua estabilidade em solução, através da medida do potencial zeta, tamanho de partícula, TGA, DRX e FTIR. Seu teor de umidade foi obtido através de uma balança de infravermelho. E o seu rendimento foi calculado pela seguinte equação:

Rendimento de hidrólise (% de celulose em suspensão) =

$$(\text{Massa de sólidos na solução} \div \text{Massa de fibra hidrolisada}) \times 100$$

##### **4.2.9.1. Potencial Zeta**

O potencial zeta e o tamanho de partícula foram medidos em um instrumento Zetasizer NanoZS (Malvern). Dez medidas foram realizadas e a média utilizada como resultado. A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria tropical.

##### **4.2.9.2. Difração de Raios X**

As análises de DRX foram realizadas no laboratório de raios x, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em um difratômetro PANalytical, modelo Xpert Pro MPD com um tubo de Co, operando a 40 kV e 40 mA.

E o índice de cristalinidade foi calculado através do método de Segal de acordo com a fórmula abaixo (Segal, et.al., 1959)

$I_{cr} = (1 - I_{am}/I_{002})$ ; onde,  $I_{am}$  é a intensidade relacionada a parte amorfa, no mínimo da difração e  $I_{002}$  é a intensidade correspondente ao máximo do pico cristalino.

#### **4.2.9.3. FTIR**

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Produtos Naturais da Embrapa Agroindústria Tropical em um espectrofotômetro um FTIR Cary 660 Agilent - Varian, de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , analisado em módulo de ATR com cristal de seleneto de zinco, com 25 varreduras.

#### **4.2.9.4. TGA**

Foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa em um equipamento STA 6000/8000, PerkinElmer, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10^\circ/\text{min}$  na faixa de temperatura de 30 a  $800^\circ\text{C}$ . Tal análise foi realizada para a nanocelulose, fibra bruta e fibra tratada utilizando-se, aproximadamente, uma massa média de 15 mg de amostra.

#### **4.2.9.5. MEV**

As análises de MEV da nanocelulose obtida foi realizada com o intuito de comprovar as dimensões nanométricas dos cristais. Para isso a amostra foi diluída de 1:1000, ultrassonicada por 1 minuto e, com o auxílio de uma pipeta automática, inserida uma gota em um gride de 300 mesh, onde permaneceu por 10 minutos. Decorrido o tempo o excesso de amostra foi removido, cuidadosamente, com o auxílio de papel de filtro. Após, também com uma pipeta automática, foi inserida uma gota de uma solução 1% (m/v) de ácido fosfotúngstico, que permaneceu por 30 s sendo seu excesso removido com papel de filtro. As amostras foram então colocadas em dessecador, onde permaneceram por 24 horas e só então foram analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMEV) da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, em um MEV-FEG-EDS, Miran3-LM (Tescan)

#### 4.2.10. Obtenção do Bionanocompósito de galactomanana com nanocelulose

Foram produzidos filmes, pelo método casting, de galactomanana com nanocelulose em diferentes concentrações, conforme Tabela 2.

Para tal fim, a galactomanana extraída foi seca em estufa a temperatura de 50 °C. E então foi preparada uma solução 5% de galactomanana. Esta preparação procedeu sob agitação durante 30 minutos a temperatura ambiente, decorrido o tempo elevou-se a temperatura do sistema a 40°C onde permaneceu por 1 hora, promovendo total solubilização da goma. Seguidamente foi adicionado 20% em massa de glicerol, em relação à massa de galactomanana, a solução foi levada ao homogeneizador Ultra Turrax IKA T25 a 10000 rpm por 10 min. Por fim a amostra foi desgaseificada, com o uso de uma bomba de vácuo Buchi V-700 por 45 min e então foi puxado o filme com espessura de 1 mm, com uma barra metálica e em estufa de circulação, onde permaneceu a 35°C até secagem total do filme. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção dos filmes com nanocelulose onde foram preparadas soluções com a mesma concentração de 5% de galactomanana com diferentes concentrações de nanocelulose: 1, 3, 5 e 7% em relação à massa de galactomanana. Nesses casos adicionou-se mais uma etapa, quando após desgaseificação as amostras, com nanocristais, foram levadas ao ultrassom de ponteiros HIELSCHER UP400S (potência de 400 watts e frequência automática de 24 kHz) por 1 minuto utilizando-se amplitude máxima de 100%, pulso máximo de 1 (o equipamento varia de 0 a 1) e sonotrodo H22 (de titânio com diâmetro da ponta de 22 milímetros).

Tabela 2: Concentrações de nanocelulose inseridas em cada formulação de filme produzido com solução 5% de galactomanana.

Formulação	Concentração de nanocelulose (% m/m)
1	0
2	3%
3	5%
4	7%

#### **4.2.11. Caracterização dos bionanocompósitos obtidos**

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto a Permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência à tração e análise termogravimétrica. As espessuras dos filmes foram medidas, com um micrômetro digital MITUTOYO, modelo Digitatic Micrometer, com resolução de 0,001 mm.

##### **4.2.11.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

Os valores de PVA mostram a eficiência ou não dos filmes produzidos em permitir a troca gasosa através de suas superfícies internas e externas. Tal característica é de suma importância para possíveis aplicações dos filmes estudados, pois permite conhecer a extensão de troca de umidade que o filme permitirá entre o meio interno e o externo (Cerqueira et. al., 2010). A análise de PVA foi realizada através do método gravimétrico ASTM E96-00 (ASTM, 2000), onde foram cortadas, com um bisturi, cinco amostras de cada filme, mediu-se a sua espessura, em no mínimo 8 medidas por filme e inseridas, cada uma, em células de permeação com 13,2 mm de altura e 49 mm de diâmetro, com 6 mL de água. As células com os filmes foram colocadas em dessecador vertical modelo ARSEC DCV-040. As amostras foram mantidas sob controle de temperatura e umidade e eram pesadas em uma balança de precisão, entre intervalos de no mínimo 1 hora. As pesagens ocorreram 8 vezes em um período de 24 horas, conforme dita a norma. A unidade de PVA é  $\text{g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e seu vapor é dado pela fórmula:

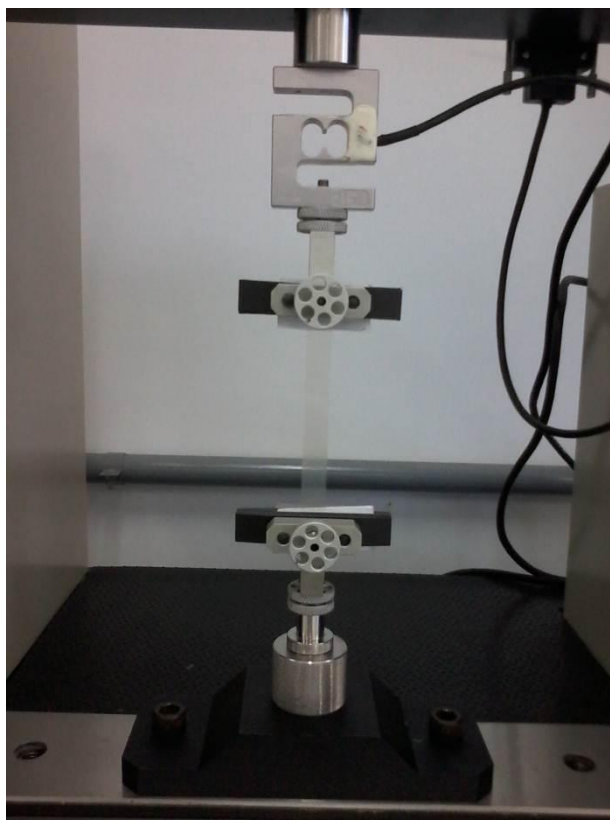
$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA}}{e \cdot \Delta P}$$
onde TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água; e a espessura do filme e  $\Delta P$  a diferença de pressão parcial de vapor de água entre as faces do filme.

##### **4.2.11.2. Ensaio de resistência à tração**

As propriedades de resistência à tração foram realizadas de acordo com a norma ASTM D882, em quintuplicata para cada condição de filme. Os corpos de prova foram cortados em uma mini prensa CAST, condicionados em dessecador com umidade e temperatura controladas. Os ensaios foram realizados em máquina de ensaios mecânicos universais EMIC modelo DL-10000, com célula de carga de 100 kN, espaço

inicial entre as garras de 100 mm e velocidade de 50 mm/min. A estrutura montada na máquina pode ser visualizada na Figura 9.

Figura 9: Estrutura montada para o ensaio de tração.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **4.2.11.3. Análise Térmica**

As análises de TGA para os bionanocompósitos foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa em um equipamento STA 6000/8000, PerkinElmer, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10°/min na faixa de temperatura de 30 a 800°C. Tal análise foi realizada para cada formulação de filme produzido, utilizando uma massa de amostra próxima a 10 mg.

## 5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização da goma obtida

A cada 200g de cápsulas da algaroba moída foram extraídos em média 12,2g de galactomanana liofilizada o que corresponde a um rendimento de 6,1% (m/m). Este valor é inferior aos rendimentos reportados na literatura como, por exemplo, os valores entre 10 a 14%, encontrados por Cunha et. al. (2009) para a faveira. Entretanto, seu cálculo é baseado apenas no peso das sementes, e não no peso das cápsulas, como proposto neste trabalho. Em uma massa de 200g de cápsulas temos 74,4g de sementes, assim o rendimento de extração tomando por base a massa das sementes é de 16%, valor esse igual aos resultados obtidos por Azero e Andrade (2002), quando extraíram a galactomanana da algaroba pelo método convencional. A seguir, encontram-se os resultados obtidos para a caracterização da goma obtida.

#### 5.1.1. Composição da goma obtida

A tabela 3 apresenta os valores médios obtidos para os teores de lipídios, proteínas, cinzas e umidade da goma obtida das sementes da algaroba.

Tabela 3: Valores médios da composição da goma obtida das sementes da algaroba.

Lipídios	2,3±0,36%
Proteínas	5,3±0,15%
Umidade	5,2±0,44%
Cinzas	4,0±1,45%

O teor de proteínas está de acordo com valores relatados na literatura para galactomanana obtida de sementes de *Cassia grandis* e *Cassia spectabilis* e um pouco acima do valor de 4,5±0,3 encontrado para a galactomanana da *Prosopis ssp*, encontrado por López-Franco e colaboradores (2013). Valores entre 4 a 6% foram encontrados para galactomanana extraída da *Mimosa scabrella*. Esses valores atendem à faixa especificada pela farmacopéia americana que permite um teor de proteínas de até 10 % (Joshi; Kapoor, 2003; Vendruscolo, et. al., 2009; Kapoor, et. al., 1999). O valor encontrado para umidade está abaixo do encontrado em trabalhos com galactomanana extraída da *Caesalpinia férrea* (Souza, 2010), *Cassia grandis* e *Cassia spectabilis*. Seu valor máximo não é especificado por normas americanas, porém a norma indiana ISI

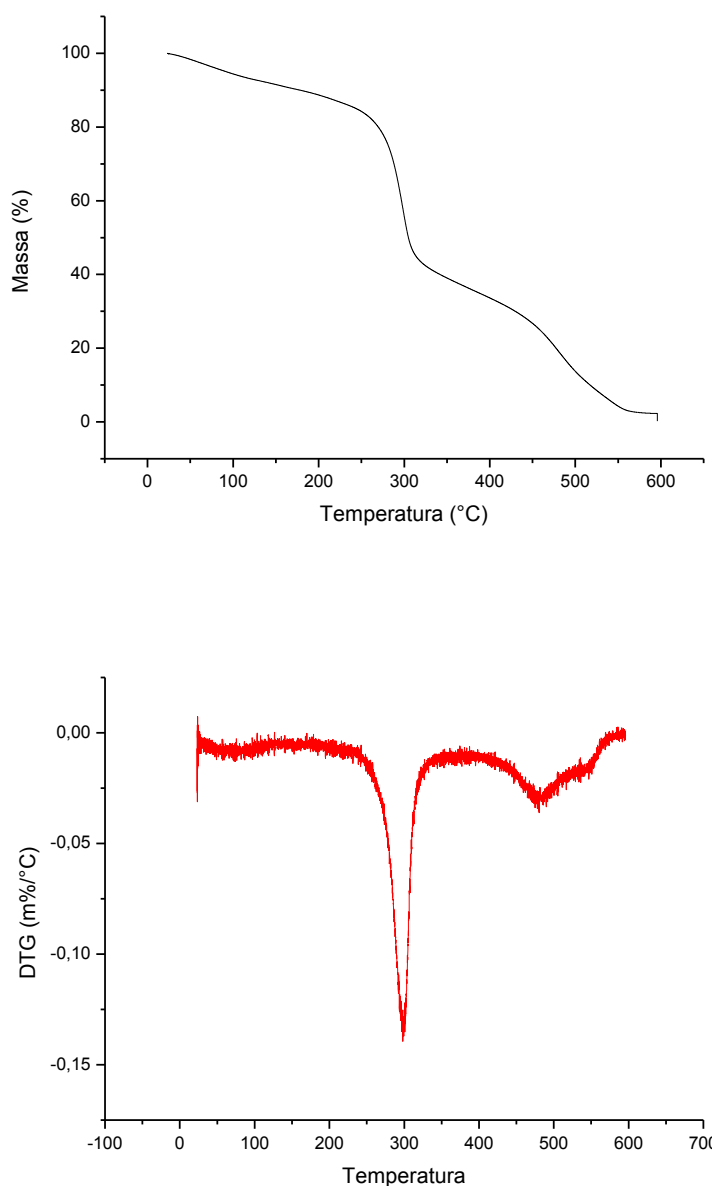
permite um valor máximo de 13% de umidade para a goma guar (Joshi, 2003). Já o valor encontrado para cinzas é superior ao encontrado nas fontes já mencionadas, também é superior ao encontrado nas sementes de *Prosopis glandulosa* (Martínez-Ávila, et.al., 2013) e pode estar relacionado com o método de extração. Tais valores variam muito conforme a fonte: para a goma locusta, o teor de cinzas pode variar entre 1 a 4%, para a mesma semente foi encontrado um teor de lipídios entre 6,5 e 7%, bem superior ao teor encontrado na goma obtida da algaroba (Panegassi, et. al., 2000). De acordo com os resultados, o produto obtido apresenta composição compatível com os valores relatados na literatura para sementes de leguminosas, indicando teores comparáveis a galactomananas comerciais.

### 5.1.2. Caracterização térmica da goma obtida

Na figura 10 está o gráfico resultante da análise termogravimétrica e sua respectiva derivada para a goma obtida. O perfil encontrado é típico da galactomanana e muito semelhante ao encontrado por Gliko-Kabir, 1999, para a goma guar e para galactomanana extraída de *Mimosa scabrella* (Vendruscolo, et al., 2009). Pode-se observar dois eventos de perda de massa bem característicos, um iniciando próximo de 60°C com perda de massa de 9,54%, atribuído à evaporação de água, e um segundo evento próximo a 265°C com uma perda de massa de mais de 50%, relacionado à degradação do polissacarídeo. Um terceiro evento, iniciando próximo a 400°C, pode ser atribuído à continuação da degradação do polímero juntamente com a degradação de outros componentes presentes na amostra. Todos os eventos estão dentro das faixas de temperatura reportadas nas referências citadas.

Figura 10: Gráfico da análise termogravimétrica e sua primeira derivada, para a goma obtida.

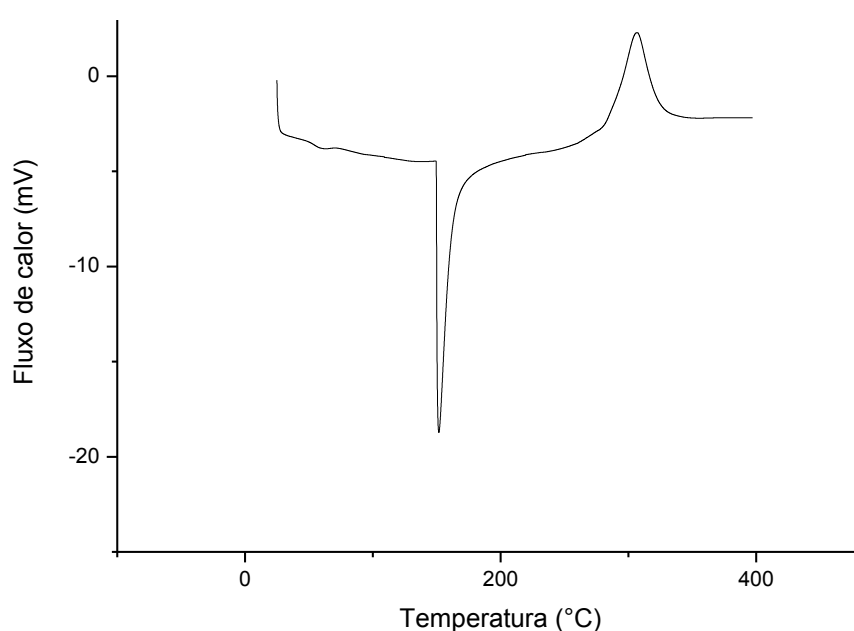




Os resultados de TGA são corroborados pela análise de DSC, Figura 11, que evidenciam um evento endotérmico, iniciando a 149°C com pico em 151°C, característico da perda de água, e um evento exotérmico, iniciando em 284,7°C, característico da degradação da galactomanana, que gerou uma entalpia de 188,2J/g. Observa-se ainda um pequeno evento em torno de 59°C, característico da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da galactomanana, um polímero amorfo. Valores de  $T_g$  de 52,6°C, 56,4°C e 66,9°C foram observados, por Cerqueira et al., 2011, para galactomananas extraídas, respectivamente, de *Adenanthera pavonina*, *Gleditsia*

*triacantho* e *Caesalpinia pulcherrima*. Porém, outros autores encontraram um valor de 39°C para Tg de galactomanana extraída da *Prosopis palida* (Lópes-Franco, et al., 2013), valor bem inferior ao 52,92°C encontrado para a mesma fonte por Chaires-Martínez et al., 2008. Estas diferenças estão relacionadas com a estrutura química da galactomanana, especialmente com a razão manose/galactose.

Figura 11: Gráfico DSC para a goma obtida.

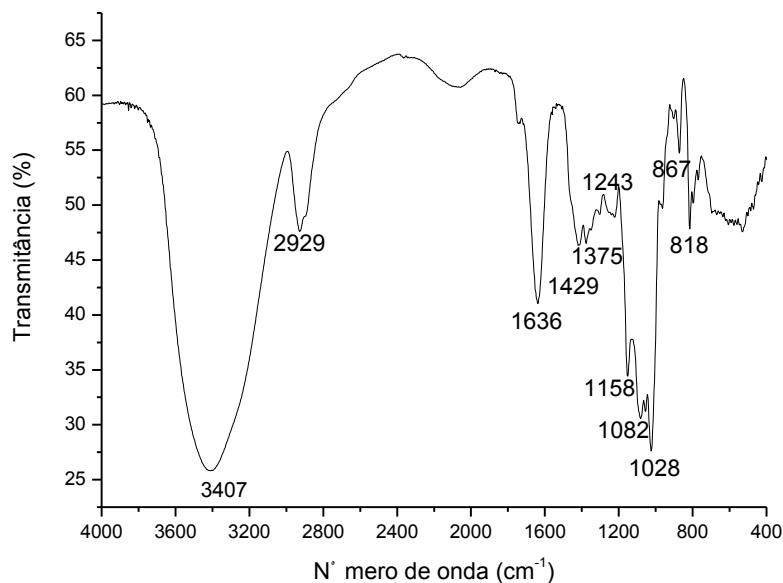


### 5.1.3. FTIR da goma obtida

O espectro de infravermelho é mostrado na Figura 12. As bandas em 818  $\text{cm}^{-1}$  e 867  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações das unidades anoméricas da galactose e da manose, respectivamente. A banda larga entre 1028 e 1158  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de C-O nas ligações C-O-H. Já a banda em 1243  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao módulo de tensão angular vibracional C-O. A região entre 1350 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a deformações simétricas dos grupos COH e CH<sub>2</sub>. A banda em 2929  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada ao grupamento CH, em especial do grupo CH<sub>2</sub> e a banda em 3407  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento de grupos O-H. Os resultados comentados estão em concordância com diversos trabalhos da literatura, relacionados à galactomanana. Como

por exemplo, a galactomanana extraída da *Maesopsis eminii* (Nkafamiya et al., 2011) e da *Prosopis palida* (López-Franco, et. al., 2013).

Figura 12: Gráfico FTIR para a goma obtida.



#### 5.1.4. Distribuição da massa molar.

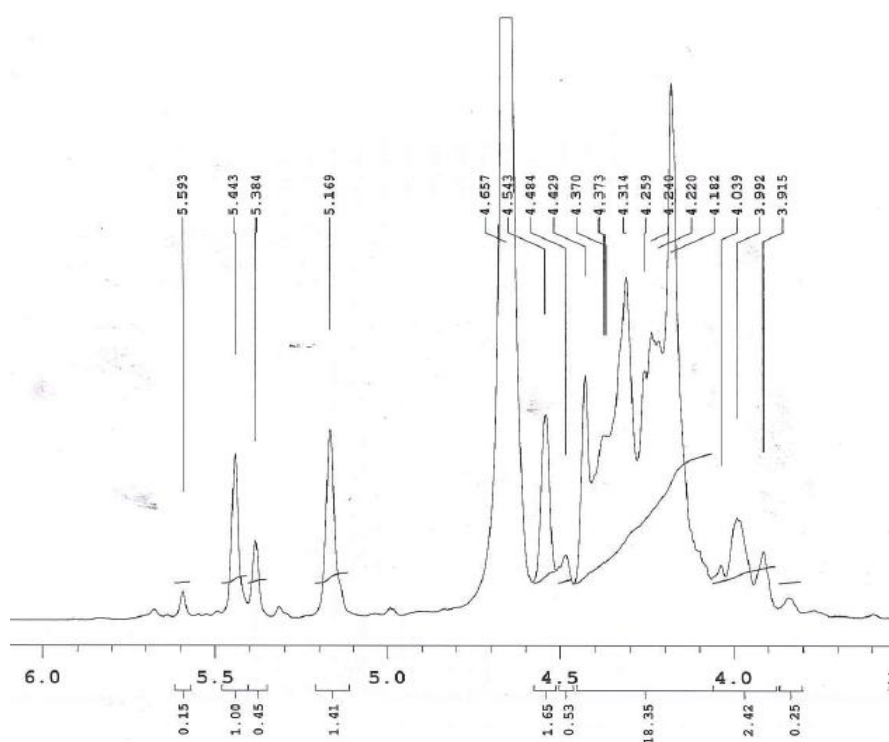
Foi constatada uma massa molar numérica média ( $M_n$ ) de  $5,1 \times 10^4$  g/mol e uma massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de  $1,9 \times 10^5$  g/mol. Kapoor e colaboradores (1998), determinaram a  $M_w$  da galactomanana obtida das sementes de *Cassia spectabilis* DC e a compararam com a galactomanana oriunda de *C. nodosa* e *C. siamea*, obtendo valores de  $1,11 \times 10^6$ ;  $7,01 \times 10^5$  e  $8,42 \times 10^5$  g/mol, respectivamente, valores acima do encontrado neste trabalho, mas na mesma ordem de grandeza. Alcedo (1999), determinou  $M_w$  para a galactomanana obtida da algaroba, obtendo valor de  $1,79 \times 10^6$  g/mol. Essa diferença pode ser justificada pelos métodos utilizados, que foram diferentes, aos processos de extração da galactomanana e até à matéria-prima originada de regiões diferentes. No capítulo 2, foi mostrada uma tabela (Tabela 1) elaborada por Pollard e colaboradores (2010), em que o autor compara a  $M_w$ , para galactomananas extraídas de diversas fontes. Observa-se que os valores variam entre  $3,1 \cdot 10^6$  a  $8,6 \cdot 10^5$  g/mol. O valor da razão entre  $M_w / M_n$  mede a polidispersibilidade do polissacarídeo que, para a amostra em questão, foi de 3,7, valor bem elevado e superior, por exemplo, a galactomananas obtidas das sementes de *Caesalpinia férrea* (Souza, et

al., 2010) e de *Dimorphandra gardneriana* (Cunha, et al., 2009), que apresentam uma massa molar média superior a encontrada neste trabalho.

### 5.1.5. Determinação da razão manose/galactose

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a goma obtida encontra-se na figura 13.

Figura 13: Espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



Como esperado e relatado na literatura o espectro para a galactomanana é muito complexo, com várias sobreposições de sinal. Porém os sinais em 5,17 e 5,44 ppm são atribuídos as unidades de manose e de galactose, respectivamente, sendo a integração de suas áreas proporcional a quantidade presentes das mesmas (Souza, et al., 2010). Consequentemente, é possível determinar a razão manose/galactose diretamente para a amostra analisada. Esta razão (1,41) é uma importante informação acerca da estrutura química da galactomanana e pode variar em relação à espécie, maturidade dos frutos e método de extração. Em um recente trabalho, Bento et al., 2013 determinaram a

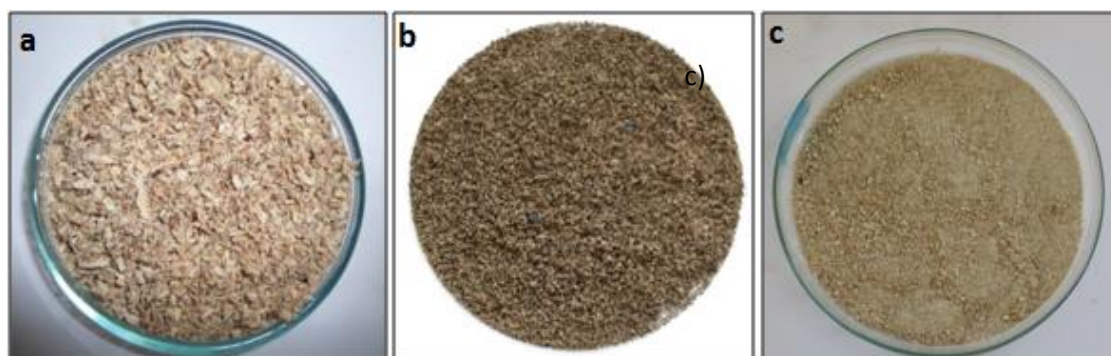
razão manose/galactose da galactomanana obtida em extrações sequenciais das seguintes fontes: *Cassia fastuosa*, *Delonix regia*, *Adenanthera pavoniva*, *Leucaena leucocephala*, *Crotalaria juncea* e *Sesbania virgata*, obtendo valores iniciais de 3,0; 3,0; 1,6; 1,6; 2,0 e 1,5; respectivamente. O valor encontrado neste trabalho é próximo ao valor reportado na literatura para a goma guar, que possui uma razão de 1,68. Porém, dois sinais (5,384 ppm e 5,593 ppm ) chamam atenção do espectro da Figura 11, por não serem geralmente encontrados em espectros para a galactomanana. Tais evidências ainda não foram elucidadas, mas apontam para possíveis impurezas presentes na amostra. Sua investigação será realizada posteriormente.

## 5.2. Caracterização da fibra das cápsulas da algaroba

### 5.2.1. Caracterização Físico-Química

Após os pré-tratamentos o aspecto da fibra das cápsulas mudou bruscamente (Figura 14). Observa-se que, posteriormente ao processo hidrotérmico, a fibra apresentou uma coloração escura e ao fim das etapas de branqueamento ocorreu um aumento de alvura da amostra indicando considerável remoção dos componentes não celulósicos. Na Tabela 4 encontram-se os valores da caracterização físico-química da fibra bruta e tratada.

Figura 14: Fibra das cápsulas. Em a: fibra bruta. Em b: fibra pós-reator. Em c: fibra tratada.



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4: Caracterização físico-química para a fibra das cápsulas bruta e tratada.

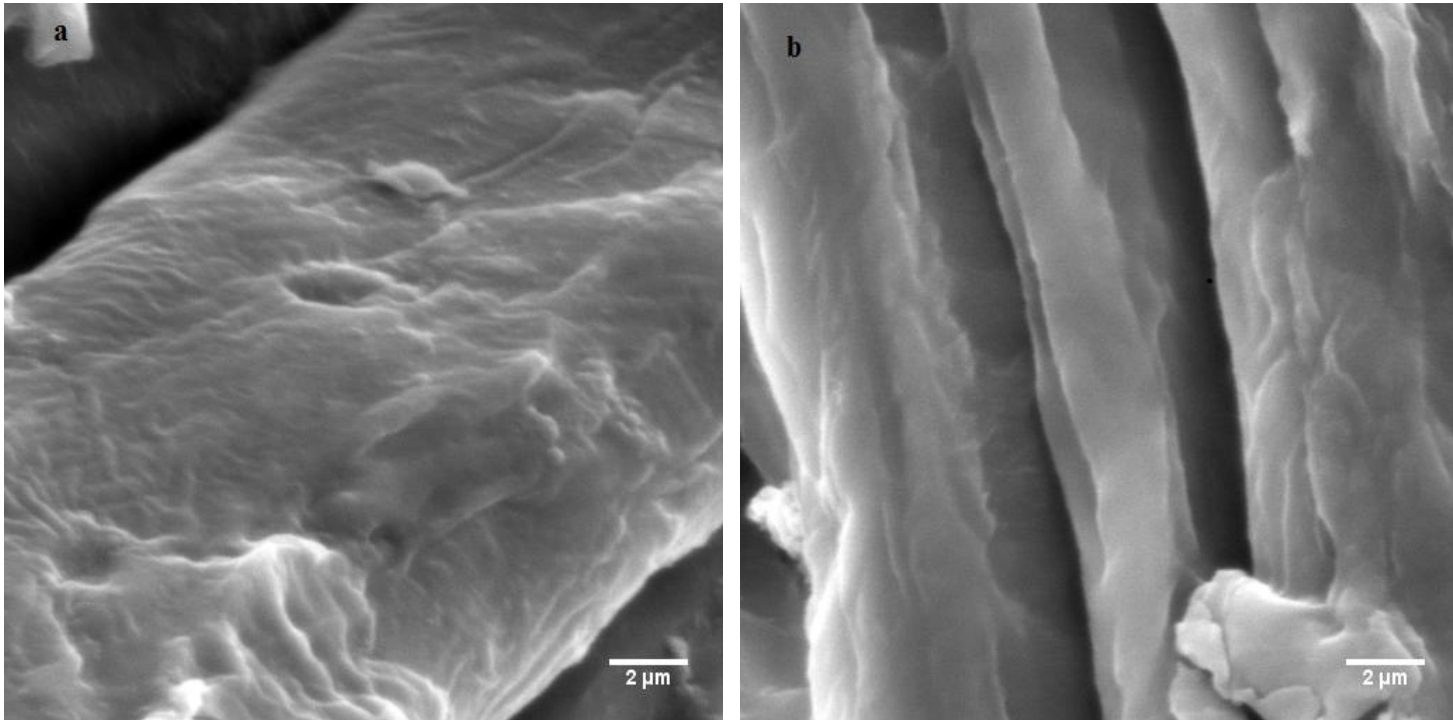
Caracterização	Fibra Bruta	Fibra Tratada
Celulose	18,2±9,1 %	58,7±0,3 %
Hemicelulose	21,2±1,8 %	18,2±1,9 %
Lignina Solúvel	6,1±0,4 %	3,2±1,3%
Lignina Insolúvel	5,47±2,3 %	4,2±1,0 %
Extrativos	10,8±7,5 %	3,4±10,1%
Cinzas	20,3±1,1%	18,0±3,6 %
Umidade	8,9± 0,7%	6,8±0,5 %

É notável um considerável aumento no teor de celulose da fibra após o tratamento, entretanto o componente mais abundante na fibra bruta (hemiceluloses) não variou consideravelmente. O teor de lignina, que já era considerado baixo, também diminuiu, assim como os teores de extrativos e cinzas.

### 5.2.2. MEV

Outro indício da eficiência do tratamento aplicado está na modificação da estrutura lignocelulósica, como pode-se observar nas micrografias abaixo.

Figura 15: Imagens do microscópio eletrônico de varredura. Em a, fibra das vagens bruta, em b fibra das vagens tratada.



Na imagem a, pode-se observar uma estrutura inicialmente empacotada e que após os processos de tratamento apresenta certa desagregação, mas ainda se mantém estruturada, conforme mostrado na figura b. Esses resultados confirmam a tendência observada nas caracterizações físico-químicas das fibras, que indicam eficiência nos processos aplicados aumentando disponibilidade ao ataque ácido.

### 5.3. Caracterização da nanocelulose obtida a partir da fibra das cápsulas da algaroba

A nanocelulose foi obtida na forma de suspensão coloidal, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16: Suspensão de nanocelulose da fibra das cápsulas da algaroba.



Fonte: Elaborada pelo autor.

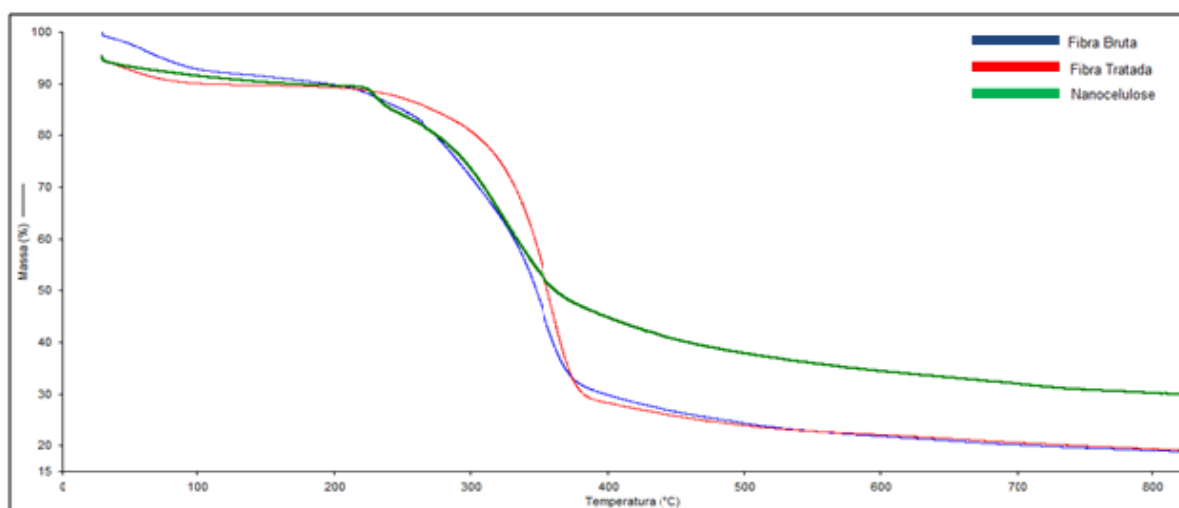
A coloração, marrom, da nanocelulose pode ser atribuída à presença de lignina e hemicelulose, ainda remanescentes do pré-tratamento das fibras das cápsulas tratada. A suspensão obtida apresentou um teor de sólidos equivalente a 3%, o rendimento de hidrólise obtido foi de 62%, próximo ao valor encontrado por Correâ e colaboradores (2010) para a nanocelulose obtida das fibras de curauá.

#### 5.4.1. TGA

As análises térmicas foram realizadas para as frações fibrosas das cápsulas, submetidas ou não a tratamentos, assim como para a nanocelulose obtida. Os gráficos referentes a tais análises encontram-se na Figura 17.



Figura 17: Gráficos TGA, para a Fibra das cápsulas bruta; Fibra das cápsulas tratada; Nanocelulose das cápsulas.



Foram observados os mesmos padrões para as análises realizadas. Em geral, todos os gráficos apresentaram um pequeno evento em torno de 70 a 80°C referente à perda de umidade. No gráfico, referente à fibra da cápsula bruta observa-se um evento bem expressivo próximo a 240°C, atribuído à degradação das cadeias de hemicelulose e se estende inclusive até a região de degradação da celulose. Também nesta faixa de temperatura pode-se relacionar a degradação da lignina que apresenta uma larga faixa de degradação térmica (Li, et al., 2009).

O gráfico refere à fibra da cápsula tratada mostra um aumento da estabilidade térmica pós-tratamento, apresentando um único evento com início próximo aos 300°C, referente à degradação da celulose (Yang. et. al., 2007) e indicando uma perda de massa em torno de 60%. Tal resultado era esperado e comprova a eficiência dos tratamentos utilizados, que reduziram a quantidade dos componentes não celulósicos.

O resultado para a nanocelulose das cápsulas, mostra um pequeno evento iniciando em 226°C e outro evento mais expressivo com início a 290°C. Esses resultados podem ser justificados pela presença de grupos sulfatos na celulose, inseridos

durante o processo de hidrólise. A presença de grupos sulfatos, substituindo os hidrogênios, nas unidades de glicose catalisa a degradação da celulose diminuindo sua estabilidade térmica, logo o primeiro evento térmico, 226°C, é atribuído a regiões altamente sulfatadas podendo incluir até as regiões amorfas, já o evento iniciado em torno de 340° corresponde à degradação dos cristais de celulose não sulfatados ou pouco sulfatados, possuindo uma maior estabilidade térmica (Li, et al., 2009; Wang; Ding; Cheng, 2007; Morais, et al., 2013; Teixeira, et al., 2009). Outra evidência relacionada à sulfatação da superfície da celulose foi o aumento do teor de cinzas em relação às fibras tratadas devido ao caráter retardante de chamas dos grupos sulfato. A tabela 5 expõe as temperaturas iniciais para os principais eventos observados.

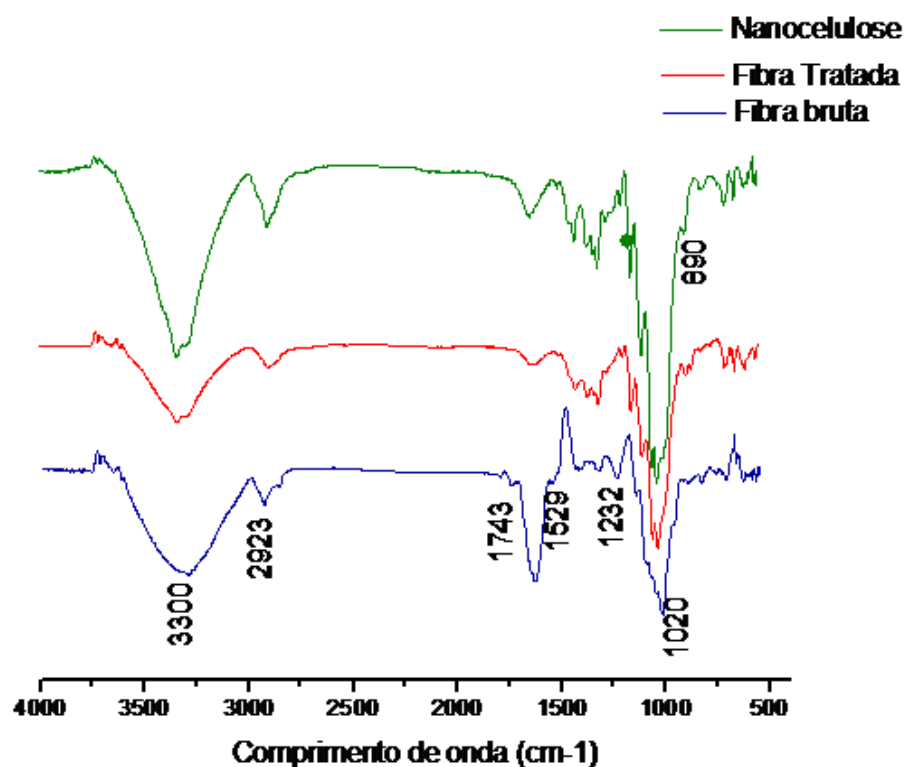
Tabela 5: Temperaturas iniciais e finais dos principais eventos térmicos.

Amostra	T inicial (°C)	T final (°C)
Fibra das cápsulas bruta	240	378
Fibra das cápsulas tratada	300	381
Nanocelulose das cápsulas	226 340	244 447

#### 5.4.2. FTIR

A técnica espectroscópica de FTIR é muito utilizada na análise de obtenção de nanocelulose, por fornecer importantes informações sobre os grupos funcionais presentes após cada tratamento. Na Figura 18 encontram-se os espectros de infravermelho com transformada de Fourier para as cápsulas brutas, tratadas e para a nanocelulose obtida, seguida da Tabela 6 com os principais grupamentos referentes às remoções após os tratamentos.

Figura 18: Espectros de FTIR para as fibras bruta, tratada e nanocelulose.



Os espectros FTIR apresentam padrão característico de materiais lignocelulósicos. As bandas em  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, ao estiramento vibracional de grupos hidroxilas e a grupamentos CH e observadas em todos os espectros. Porém algumas diferenças cruciais explicitam uma modificação na estrutura da fibra no decorrer dos processos. O aparecimento da banda em  $890\text{ cm}^{-1}$  presente na fibra das cápsulas tratada e nanocelulose das cápsulas é característico da celulose e está relacionado às ligações glicosídicas entre as unidades de glicose na celulose (Maiti, 2013). Tal banda não é observada nas fibras brutas, indicando uma maior disponibilidade desse componente após os tratamentos.

Tabela 6: Principais grupamentos observados nos espectros de infravermelho.

<b>Comprimento de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupamento</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Referência</b>
3300	Estiramento de OH	Água, Lignina, Celulose e Hemicelulose.	Luo, 2012
2927	Estiramento de CH	Lignina, Celulose e Hemicelulose.	Boeriu, et. al.,2004
1735	Ligações C=O de grupos carboxílicos	Lignina e Hemicelulose	Mandal, Chakrabarty, 2011
1160	Vibrações S-O de grupos sulfatos	Nanocelulose sulfatada	Morais, et.al., 2013; Lu, Hsieh; 2010.
1529	C=C de aromáticos	Lignina	Kaushik, Singh, 2011
1247	Estiramento C-O-C	Celulose e Hemicelulose	Teodoro, et.al.,2011
1020	Vibração C-O-C, anel piranosídico	Celulose, Hemicelulose e Lignina	Maiti J., 2013
896	Ligações Glicosídicas	Celulose	Maiti J., 2013

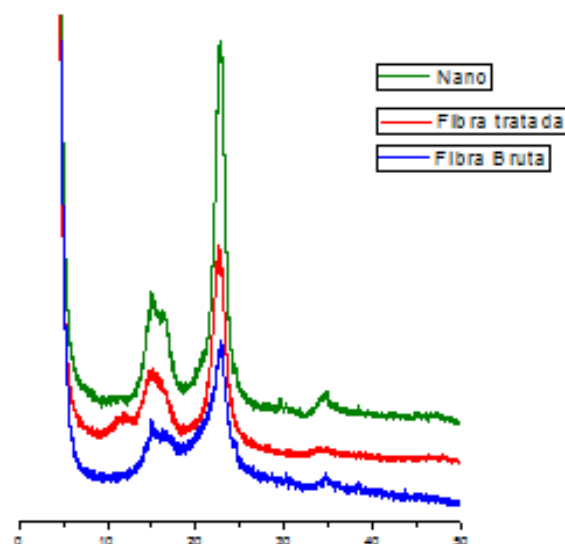
Em contra partida apenas no espectro da fibra bruta é observado uma banda entre a 1745 cm<sup>-1</sup>, atribuída a ligações éster dos grupos carboxílicos presentes em lignina e hemicelulose como também a vibrações dos grupos éster acetil de hemicelulose (Mandal, Chakrabarty, 2011). O desaparecimento dessa banda implica em uma remoção de boa parte de hemicelulose e lignina no processo de tratamento. A banda discreta próxima a 1529 cm<sup>-1</sup> é característica do estiramento das unidades C=C do anel aromático da lignina (Kaushik, Singh, 2011). Tal banda só é observada na fibra das cápsulas bruta. Com o tratamento da fibra também foi observado o desaparecimento

da banda em  $1232\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à menor quantidade de grupos C-O-C devido à remoção de hemicelulose (Teodoro, et.al.,2011). A banda observada em  $1020\text{ cm}^{-1}$ , presente nos três espectros, é característica de vibrações C-O-C do anel piranosídico presente em todas as amostras analisadas (Maiti J., 2013). A maior definição da banda em torno de  $1160\text{ cm}^{-1}$  observada, no espectro relativo a nanocelulose, pode ser atribuída a presença de grupos sulfatos inseridos nos nanocristais. (Morais, et.al., 2013; Lu, Hsieh; 2010). Logo, os resultados da análise de FTIR, ratificam que o processo de tratamento da fibra foi eficiente removendo quantidades consideráveis de lignina e hemiceluloses, conforme observações já mencionada na caracterização físico-química das fibras bruta e tratada.

#### 5.4.3. DRX

A Figura 19 expõe os difratogramas obtidos para as fibras bruta, tratada e para a nanocelulose.

Figura 19: Difratogramas para as fibras bruta, tratada e nanocelulose.



Os resultados obtidos apresentaram difratogramas com perfis característicos de materiais lignocelulósicos, com pico principal em torno de  $22^\circ$  característico de celulose do tipo 1 (Teodoro, et. al., 2011). O estreitamento dos picos após os tratamentos e pós-

hidrólise, sugere um aumento no índice de cristalinidade que foi determinado pelo método de Segal e os valores encontrados estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7: Índice de cristalinidade calculado pelo método de Segal.

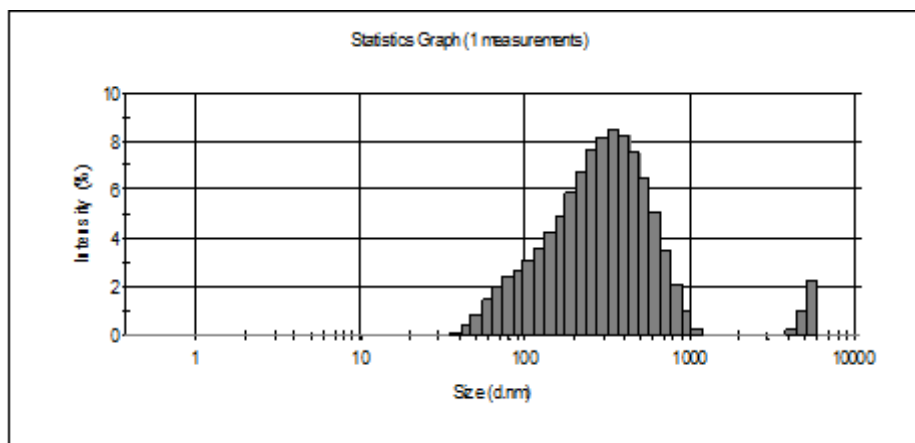
<b>Análise</b>	<b>Índice de Cristalinidade (%)</b>
Fibra das Cápsulas bruta	63
Fibra das Cápsulas Tratada	85
Nanocelulose das Cápsulas	89

Foi comprovado um aumento no índice de cristalinidade para a fibra das cápsulas após o tratamento, concordando com o maior teor de celulose apresentado pela fibra das cápsula tratada (Tabela 5). Também houve um leve aumento no índice para a nanocelulose, como já era esperado, pois as regiões amorfas, que antecedem às regiões cristalinas, são mais susceptíveis ao ataque ácido, porém condições extremas de hidrólise podem reduzir o índice de cristalinidade para a nanocelulose. Teixeira e colaboradores (2011) estudaram o efeito de diferentes condições de hidrólise nas propriedades das respectivas nanoceluloses obtidas, a partir da fibra de sisal e comprovaram que condições drásticas de hidrólise promovem a degradação dos nanocristais, diminuindo suas propriedades como, por exemplo, o índice de cristalinidade.

#### **5.4.4. Potencial Zeta**

A análise de potencial zeta objetiva determinar a estabilidade da dispersão coloidal. Para a amostra em questão, foi medido um potencial médio de -35,03 mV. Esses valores indicam uma boa dispersão das partículas em solução já que valores superiores, em módulo, a 25 mV indicam uma suspensão sem floculação e estável (Mirhosseini, 2008). Através do mesmo equipamento é possível estimar o tamanho médio das partículas, que de acordo com essa análise está representado na Figura 20.

Figura 20: Distribuição do tamanho das partículas de nanocelulose.

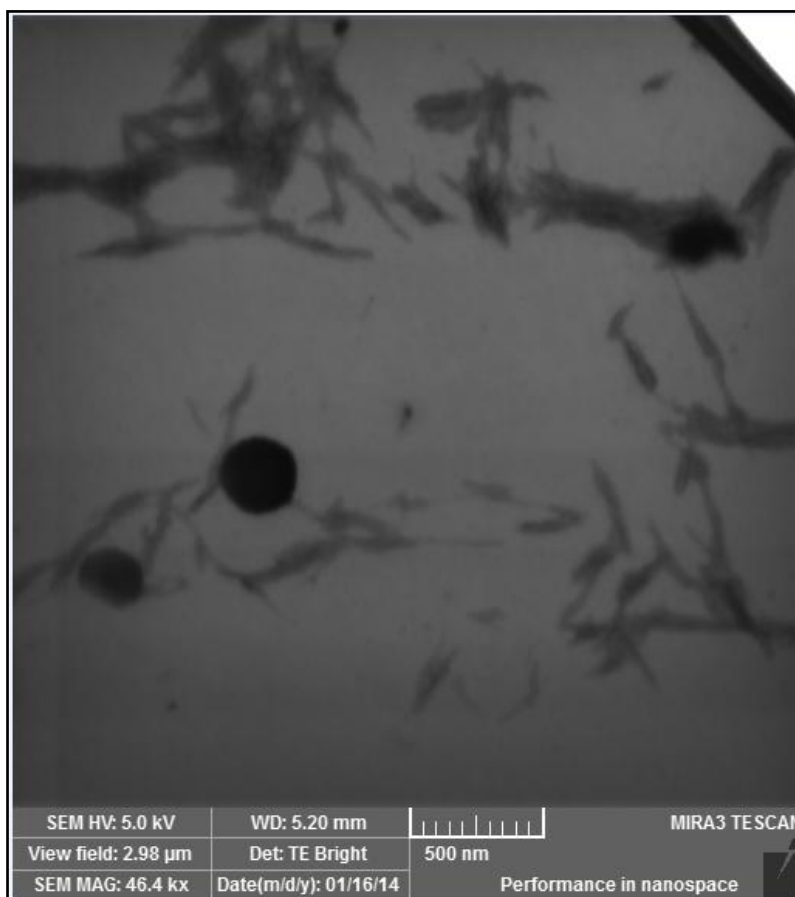


A análise de tamanho de partícula, para a nanocelulose, forneceu um tamanho médio de 285,3 nm e um percentual de  $11,23 \pm 2,82\%$  de partículas com uma dimensão inferior a 100 nm. Levando em consideração que partículas nanométricas devem apresentar, pelo menos, uma de suas dimensões menores que 100 nm e que a análise apresenta a limitação de medir apenas uma dimensão, os resultados nos fornecem boas perspectivas quanto ao tamanho em escala nanométrica das partículas obtidas pós-hidrólise, o processo produziu partículas na escala nano. Entretanto, esses resultados serão confirmados com outras análises mais representativas.

#### 5.4.5. MET

A análise de microscopia eletrônica de transmissão permitiu obter valores mais próximos da realidade das dimensões dos nanocristais obtidos. Na figura 21 encontra-se uma micrografia do perfil típico dos cristais obtidos.

Figura 21: Micrografia obtida através da visualização dos cristais obtidos.



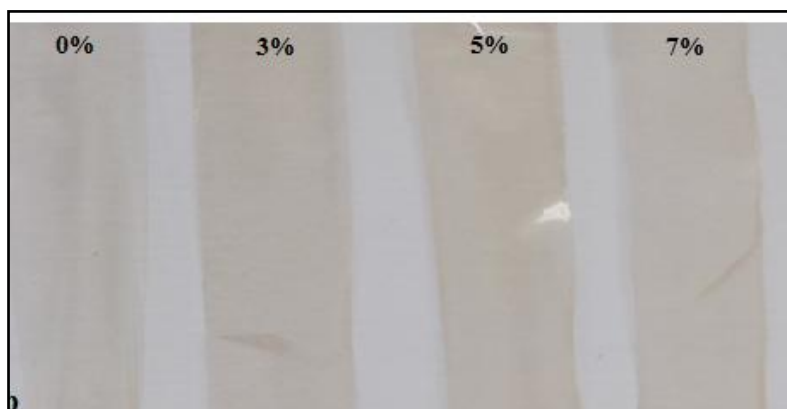
As medidas dos cristais geraram um comprimento médio de 472 nm e uma largura média de 2,5 nm, resultando em uma razão de aspecto média igual a 31. A razão de aspecto encontra é superior a mencionada por Moraes e colaboradores (2013), para os nanocristais de celulose extraídos do línter de algodão. Porém é próxima do valor (30-40 nm) encontrado por Bolfi, Kaddami e Dufresne (2013), para a nanocelulose extraída da data palmeira. Tais valores variam muito de acordo com a fonte de nanocelulose e as condições de hidrólise aplicada (Johar, N.; Ahmad, I.; Dufresne, A.; 2012).

### 5.5. Caracterização dos bionanocompósitos obtidos

Os filmes de galactomanana se apresentaram visualmente com boa aparência e homogêneos facilitando sua manipulação para as devidas caracterizações. É possível observá-los na Figura 22.



Figura 22: Filmes de obtidos de galactomanana com e sem nanocelulose.



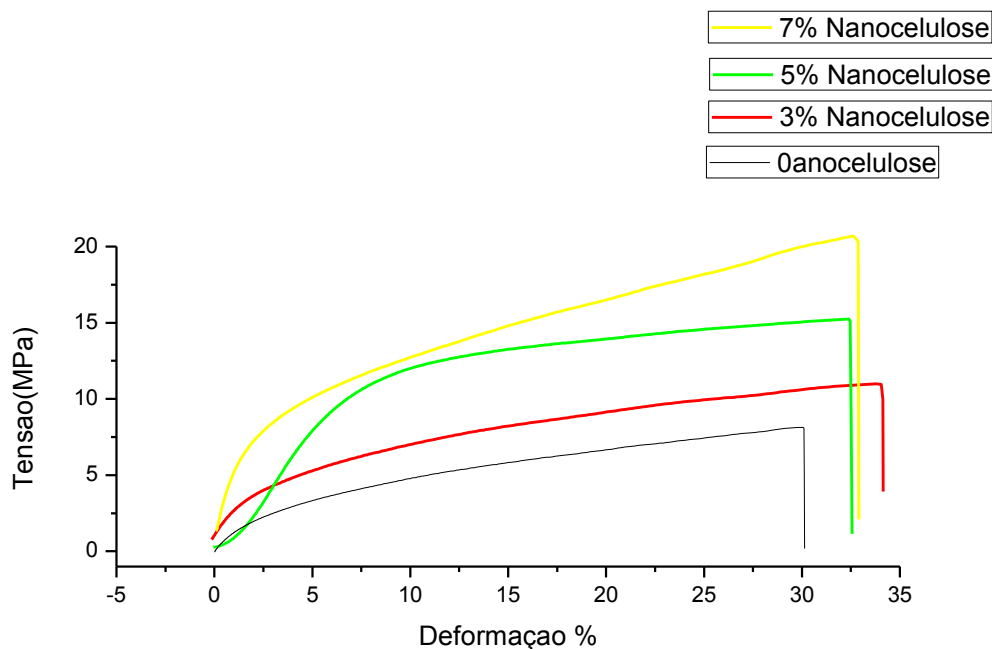
### 5.5.1. Ensaio de resistência à tração

Com os resultados obtidos dos ensaios de resistência à tração pode-se observar, conforme mostrado na Tabela 8, que a nanocelulose funcionou como agente de reforço para os filmes de galactomanana, e que a tensão máxima, tensão na ruptura e o módulo de elasticidade aumentaram, conforme o teor de nanocelulose subia. O perfil gráfico das mudanças obtidas encontra-se na Figura 23.

Tabela 8: Resultados dos ensaios de resistência à tração.

Concentração de Nanocelulose	Espessura média (mm)	Tensão máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
0%	0,023±0,001	10, 2±2,5	10,1±2,5	1,12±0,16
3% nanocápsula	0,040±0,003	10,7±1,5	10,6±1,4	1,69±0,53
5% nanocápsula	0,042±0,005	13,6±5,9	13,3±5,6	3,25±1,09
7% nanocápsula	0,047±0,003	17,3±3,4	17,208±3,3	3,2±0,89

Figura 23: Perfil dos gráficos tensão versus deformação para os filmes sem nanocelulose e com 3, 5 e 7% de nanocelulose.



Cerqueira e colaboradores (2013) estudaram as propriedades de filmes com formulação em 1,5% (m/v) de galactomanana, extraída da *Gleditsia triacanthos*, com 2% (m/v) de glicerol e obtiveram resultados de tensão na ruptura igual a 3,2 MPa. Foram encontrados valores superiores ao do trabalho citado, com os filmes sem nanocelulose, fatores como maior concentração de galactomanana, que favorece a aproximação das moléculas do polissacarídeo contribuindo para uma estrutura mais forte e resistente, podem justificar as diferenças, como também diferenças nas propriedades entre as galactomananas utilizadas (Cerqueira, et. al., 2013). Em relação à incorporação de nanocelulose, Mandal e Chakrabarty (2013) estudaram o efeito da nanocelulose nas propriedades mecânicas de filmes de Poliálcoolvinílico e também observaram um aumento nas propriedades mecânicas com o aumento do teor de nano. Tal fato é atribuído à rigidez fornecida pela nanocelulose, devido às ligações de hidrogênio intra e intramoleculares, como também as possíveis interações com a matriz, no caso galactomanana. Com o aumento excessivo de carga não se observa diferenças tão significativas, podendo ser constatado até uma diminuição nas propriedades mecânicas do filme que podem ser decorrentes de aglomeração entre as moléculas de nanocelulose, gerando pontos de tensão e consequente perda de homogeneidade dos filmes (Mandal, A.; Chakrabarty, D., 2013).

### 5.5.2. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 9 e melhor analisados nos gráfico da figura 24.

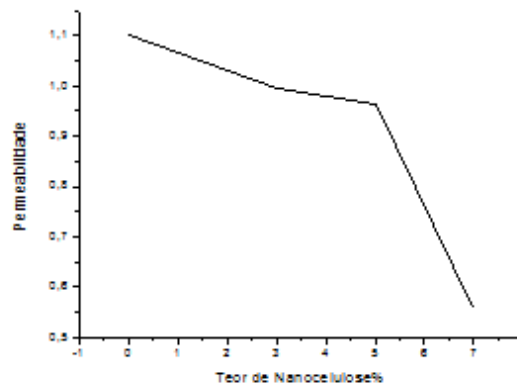
Tabela 9: Valores de PVA, para os filmes de galactomanana e nanocelulose.

FORMULAÇÃO	PERMEABILIDADE (g.mm.kPa <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
0% nano	1,10±0,13
3% nanocápsula	0,995±0,003
5% nanocápsula	0,962±0,130
7% nanocápsula	0,557±0,112

Os valores de PVA observados para os filmes sem nanocelulose estão abaixo dos reportados na literatura. Cerqueira e colaboradores estudaram esta propriedade para filmes de galactomananas extraídas da *Gleditsia triacanthos*. Em trabalhos publicados em 2010 e 2013, os autores obtiveram resultados iguais a  $5,02 \pm 0,32 \times 10^{-11}$  e  $9,30 \pm 0,34$ , respectivamente, para filmes com 0,5% (m/v) de galactomanana com 0,5% (m/v) de glicerol e 5% (m/v) de galactomanana com 2% (m/v) de glicerol. Os valores obtidos, menores que os mencionados, estão relacionados à fonte da galactomanana estudada como também a diferente formulação utilizada neste trabalho e são, comparativamente, satisfatórios já que quanto menor o valor de permeabilidade maior a eficiência do filme como barreira a umidade. É observado uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água à medida que a concentração de nanocelulose é aumentada. Tal característica também foi observado em trabalhos envolvendo polímeros sintéticos. Khan e colaboradores (2010) estudaram o efeito da adição de nanocelulose na permeabilidade à água de filmes de metilcelulose e obtiveram considerável redução nos valores de PVA para os filmes com adição de nanocelulose. O aumento no teor de nanocelulose eleva o valor da densidade da solução filmogênica; como resultado, os nanocristais atuam como barreira a permeação de vapor de água, aumentando a tortuosidade do caminho percorrido pelo vapor entre as superfícies do filme (Savadekar, Mhaske, 2012; Fortunati, et. al., 2012).

Figura 24: Gráficos de Permeabilidade ao vapor de água versus teor de nanocelulose.

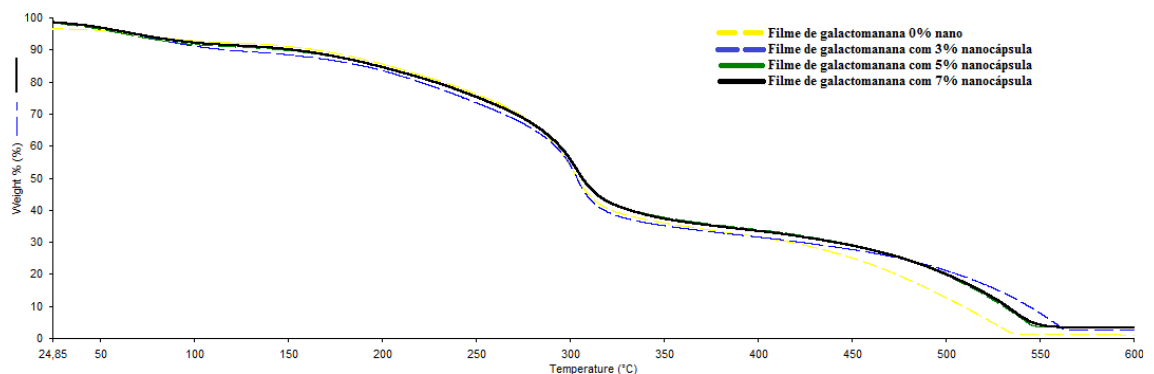
Em a, para a nanocelulose das vagens e em b, para a nanocelulose das cápsulas,



### 5.5.3. Análise Termogravimétrica

A inserção de nanocelulose como agente de reforço geralmente afeta as propriedades térmicas da matriz, em comparação ao material puro, em especial aqueles que apresentem disponibilidade em formar ligações de hidrogênio entre carga e matriz (Dong, et. al., 2012). Na Figura 25, estão os gráficos referentes à termogravimetria para os filmes com e sem nanocelulose.

**Figura 25: Curvas TGA para os filmes produzidos. Em a, com a incorporação de nanovagens e em b, com incorporação de nanocápsulas.**



As curvas termogravimétricas apresentaram o mesmo perfil mostrado na Figura 9, referente à curva apenas para a galactomanana liofilizada, o que já era esperado já que a galactomanana é o componente majoritário nos filmes. Temos um evento discreto antecedente a 100°C, característico da perda de umidade, seguido de dois eventos característicos da goma em questão. Porém é notável diferenças nas temperaturas

iniciais em que os filmes iniciam o processo de degradação como mostrado na tabela 10.

Tabela 10: Valores de temperatura inicial e final dos principais eventos de degradação térmica dos filmes produzidos.

<b>FILME</b>	<b>T INICIAL</b>	<b>T FINAL</b>
0% NANOCELULOSE	254°C	321°C
	430°C	534°C
3% NANOCÁPSULAS	280°C	322°C
	510°C	562°C
5% NANOCÁPSULAS	283°C	321°C
	511°C	545°C
7% NANOCÁPSULAS	285°C	325°C
	517°C	551°C

O filme sem reforço apresentou suas temperaturas próximas às temperaturas de degradação da galactomanana liofilizada (seção 5.1.2), mas é perceptível considerável aumento com a introdução de nanocelulose na formulação dos filmes. Com 3% de nanocelulose a temperatura de degradação para o primeiro evento subiu de 254 para 280°C e para o segundo evento de 430 para 510°C. Aumentando a concentração de carga na matriz para 5%, também é observado um aumento, porém em menor intensidade, para 283 e 511°C, respectivamente para os dois principais eventos térmicos. Com 7% de nanocelulose observou-se variação muito pequena nas temperaturas iniciais de degradação, em relação à concentração de 5%. Essa pequena diferença constatada a partir de 5% de nanocelulose, pode estar relacionada à aglomeração das nanopartículas, que diminui a incidência das interações por ligações de hidrogênio (Mandal, A.; Chakrabarty, D.; 2013).

Através do resultado obtido foi possível comprovar que a inserção da nanocelulose obtida, melhorou a estabilidade térmica dos filmes de galactomanana. E

que o aumento dessa estabilidade se deu de forma mais significativa com o teor de 3% de carga.

## 6.0. CONCLUSÃO

Foi possível extrair galactomanana das sementes da algaroba com bom rendimento através de uma metodologia composta por operações unitárias simples, com a utilização de apenas um reagente orgânico, o álcool etílico comercial e com perspectivas de obtenção de outros produtos.

Foi possível obter uma suspensão estável de nanocelulose a partir da fibra das cápsulas da algaroba.

Os filmes de galactomanana apresentaram-se visualmente com boa aparência e homogêneos. Foram obtidos bionanocompósitos a base de galactomanana e nanocelulose. E comprovou-se que a incorporação de nanocelulose melhorou as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos filmes obtidos.

É válido destacar que o presente trabalho trouxe uma nova metodologia explorando ao máximo as potencialidades da algaroba, extraíndo a galactomanana e aproveitando suas fibras para em conjunto produzir um nanocompósito.

## 7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcedo, G. E. C.; Production and characterization of Prosopis seed galactomannan. 1999, 128 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Técnicas)- FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, 1999.
- ASTM D5725-99, **Annual book of American Standard Testing Methods**. ASTM, Philadelphia, 2003.
- ASTM D638-01, **Annual book of American Standard Testing Methods**. ASTM, Philadelphia, 2001.
- ASTM D883-00, **Annual book of American Standard Testing Methods**. ASTM, Philadelphia, 2000.
- ASTM E96-00, **Annual book of American Standard Testing Methods**, ASTM, Philadelphia, 2000.
- Azero, E. G.; Andrade, C.T.; Extração e Caracterização da Galactomanana de Sementes de *Caesalpinia pulcherrima*. Polimeros: Ciência e Tecnologia, p. 54-59, Abr/Jun. 1999.
- Batista, A. M. V.; Guim, A.; Souza, I. S.; Lira, K. G.; Santos, M. V. F.; Dubeux, J. C. B. J.; Efeitos da adição de vagens de algaroba sobre a composição química e a microbiota fúngica de silagens de capim-elefante. R. Bras. Zootec., v.35, n.1, p.1-6, 2006.
- Bento, J. F.; Mazzaro, I.; Silva, L. M. A.; Moreira, R. A.; Ferreira, M. L. C.; Reicher, F.; Petrowicz, C. L. O.; Diverse patterns of cell wall mannan/galactomannan occurrence in seeds of the Leguminosae. Carbohydrate Polymers, v. 92, p. 192–199, 2013.
- Bhatia, H.; Gupta, P.K.; Soni, P.L. Structure of the oligosaccharides isolated from *Prosopis juliflora* (Sw.) DC. seed polysaccharide. Carbohydrate Polymers, v.101, p.438-443, 2014.
- Boeriu, C. G.; Bravo, D.; Gosselink, R. J. A.; Dam, J. E. G. V.; Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. Industrial Crops and Products, v. 20, p. 205–218, 2008.
- Boufi, S.; Kaddami, H.; Dufresne, A.; Mechanical Performance and Transparency of Nanocellulose Reinforced Polymer Nanocomposites. Macromolecular Materials and Engineering, 2013.



- Carioca, J. O. B.; Almeida, M. F. L.; Seidl, P. R.; Química verde no Brasil: 2010-2030. Brasília, DF : Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- Cerqueira, M. A.; Bourdon, A.I.; Pinheiro, A. C.; Martins, J.T.; Souza, B. W. S.; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A.; Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food Applications. Trends in Food Science & Technology, v. 22, p. 662-671, 2011.
- Cerqueira, M. A.; Souza, B. W. S.; Lima, A. M. P.; Miranda, C. R. C.; Teixeira, J. A.; Moreira, R. A.; Coimbra, M. A.; Gonçalves, M. P.; Vicente, A. A.; Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. Carbohydrate Polymers, v. 75, p.408–414, 2009.
- Cerqueira, M. A.; Souza, B. W. S.; Simões, J.; Teixeira, J. A.; Domingues, M. R. M.; Coimbra, M. A.; Vicente, A. A.; Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. Carbohydrate Polymers, v. 83, p.179–185, 2011.
- Cerqueira, M. A.; Souza, B. W. S.; Martins, J. P.; Vicente, A. A.; Seed extracts of *Gleditsia triacanthos*: Functional properties evaluation and incorporation into galactomannan films. Food Research International, v.43, p. 2031–2038, 2010.
- Cerqueira, M. A.; Souza, B. W. S.; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A.; Utilization of Galactomannan from *Gleditsia triacanthos* in Polysaccharide-Based Films: Effects of Interactions Between Film Constituents on Film Properties. Food Bioprocess Technol, v. 6, p. 1600-1608, 2013.
- Chaires-Martínez, L.; Salazar-Montoya, J.A.; Ramos-Ramírez, E. G.; Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). Eur Food Res Technol, v. 227, p. 1669-1676, 2008.
- Colodette, J.L. Utilização do peróxido de hidrogênio no branqueamento de polpa Kraft de eucalipto. Viçosa, 1981. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.
- Cunha, P. L. R.; Vieira, I. G. P.; Arriag, A. M. C.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. Food Hydrocolloids, v. 23, p. 880-885, 2009.
- Cybulska, I.; Brudecki, G.; Rosentrater, K.; Julson, J. L.; Lei, H.; Comparative study of organosolv lignin extracted from prairie cordgrass, switchgrass and corn stover. Bioresource Technology, v. 118, p. 30-36, 2012.
- Dash, R.; Li, Y.; Ragauska, A., J.; Cellulose nanowhisiker foams by freeze casting. Carbohydrate Polymers, v. 88, p. 789– 792, 2012.

- Dong, H.; Strawhecker, K. E.; Snyder, J. F.; Orlicki, J. A.; Reiner, R. S.; Rudier, A. W.; Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 2488– 2495, 2012.
- Dufresne, A.; Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, n. 6, 2013.
- Ekrami, M.; Emam-Djomeh.; Water vapor permeability, optical and mechanical properties of salep-based edible film. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2013.
- Ferreira, V. F.; Rocha, D. R.; Silva, S.C.; Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, 2009.
- Fortunati, E.; Peltzer, M.; Armentano, I.; Jiménez, A.; Kenny, J. M.; Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, Perugia, v. 90, p. 948– 956, 2012.
- Gliko-Kabir, I.; Penhasi, A.; Rubinstein, A.; Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. *Carbohydrate Research*, v. 316, p. 6-13, 1999.
- Henrique, M. A.; Silvério, H. A.; Neto, W. P. F.; Pasquini, D.; Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 202-209, 2013.
- Huijgen, W. J. J.; Smit, A. T.; Wild, P. J. D.; Uil, D.; Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin. *Bioresource Technology*, v. 114, p. 389-398, 2012.
- Joshi, H.; Kapoor, V. P.; Cassia grandis Linn. f. seed galactomannan: structural and J. *Carbohydrate Research*, v.338, p. 1907 a 1912, 2003.
- Khan, R. A.; Salmieri, S.; Dussault, D.; Calderon, J. U.; Kamal, M. R.; Safrany, A.; Lacroix, M.; Production and Properties of Nanocellulose-Reinforced Methylcellulose-Based Biodegradable Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 7878-7885, 2010.
- Kapoor, V. P.; Taravel, F. R.; Joseleau, J. P.; Milas, M.; Chanzy, H.; Rinaudo, M.; *Cassia spectabilis* DC seed galactomannan: Structural, crystallographical and rheological studies. *Carbohydrate Research*, v. 306, p. 231-241, 1998.
- Khalil, A. H. P. S.; Bhat, A. H.; Yusra, I.; Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 963– 979, 2012.
- Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J.; Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p. 735– 764, 2012.

- Li, R.; Fei, J.; Cai, Y.; Li, Y.; Feng, J.; Yao, J.; Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 94–99, 2009.
- López-Franco, Y. L.; Cervantes-Montaña, C.I.; Martínez-Robinson, K. G.; Lizardi-Mendoza, J.; Robles-Ozuna, L. E.; Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). *Food Hydrocolloids*, v. 30, p. 656-660, 2013.
- Luo, Z.; Wang, S.; Guo, X.; Selective pyrolysis of Organosolv lignin over zeolites with product analysis by TG-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95 p. 112–117, 2012.
- Maiti, S.; Silva, J. J.; Das, K. ; Reddy, M. R.; Saduku, R.; Ray, S. S.; Liu, D.; Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. *Carbohydrate Polymers*, 2013.
- Mandal, A.; Chakrabarty, D.; Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1291– 1299, 2011.
- Mandal, A.; Chakrabarty, D.; Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013.
- McDonough, T. J.; *The Chemistry of Organosolv Deslignification*. Solvent Pulping Symposium, 1992.
- Morais, J. P. S.; Rosa, M. F.; Souza, M. S. M. F.; Nascimento, L. D.; Nascimento, D. M.; Cassales, A. R.; Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton
- Moubarik, A.; Grimi, N.; Boussetta, N.; Pizzi, A.; Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin–phenol-formaldehyde wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 296– 302, 2013.
- Nkafamiya II; Barminas, J. T.; Aliyu, B. A.; Osemeahon, S. A.; Swelling behaviour of konkoli (*maesopsis eminii*) galactomannan hydrogels. *International Research Journal of Plant Science*, v. 2, p. 78-86, 2011.
- Novo, L. P.; Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.
- Oliveira, C. S.; Garden, L.; Ribeiro, M. C. O.; Utilização de filmes comestíveis em alimentos. *Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimento de Tecnologia de Alimentos*, v. 1, p. 52-57, 2007.

- Oliveira, M.R.; Rodrigues, J.M.E.; Chiavone-Filho, O.; Medeiros, J.T.N.; Estudo das Condições de Cultivo da Algaroba e Jurema Preta e Determinação do Poder Calorífico. *Revista de Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 93-104, Nov. 1999.
- Panegassi, V.R; Serra, G.E; Buckridge, M.S. POTENCIAL TECNOLÓGICO DO GALACTOMANANO DE SEMENTES DE FAVEIRO (*Dimorphandra mollis*) PARA USO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Vol.20 n°3 Campinas Sept/Dec.2000.
- Piló-Veloso, D.; Nascimento, E.A.; Morais, S. A. L.; Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, v. 16, p. 435-448, 1993.
- Pinheiro, A. C.; Cerqueira, M. A.; Souza, W. S.; Martins, J. T.; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A.; Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. *Boletim de Biotecnologia*, 2010.
- Pollard, M. A.; Eder, B.; Fisher, P.; Windhab, E. J.; Characterization of galactomannans isolated from legume endosperms of Caesalpinioideae and Faboideae subfamilies by multidetection aqueous SEC. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 70–84, 2010.
- Rabêlo, T. C. B.; ENRIQUECIMENTO PROTÉICO DA ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) UTILIZANDO *Saccharomyces cerevisiae*. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado). Centro de Tecnologia; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Maceió. Maceió, 2011.
- Ribaski, J.; Drumond, M. A.; Oliveira, V. R.; Nascimento, C. E. S. Algaroba (*Prosopis juliflora*): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira, v. 240, 2009.
- Savadekar, N.R.; Mhaske, S.T.; Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p. 146-151, 2012.
- Sheltami, R. M.; Abdullah, I.; Ahmad, I.; Dufresne, A.; Kargarzadeh, H.; Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 772-779, 2012.
- Shen, Q.; Zhang, T.; Zhu, M. F.; A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 320, p. 57-60, 2008.
- Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.; Aplicações de fibras lignocelulósicas naquímica de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, p. 661-671, 2009.
- Singh, V.; Sethi, R.; Tiwari, A.; Structure elucidation and properties of a non-ionic galactomannan derived from the *Cassia pleurocarpa* seeds. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 44, p. 9–13, 1999.;
- Souza, C. F.; Lucyszyn, N.; Ferraz, F. A.; Sierakowski, M. R.; *Caesalpinia ferrea* var. *ferrea* seeds as a new source of partially substituted galactomannan. *Carbohydrate*

Polymers, v. 82, p. 641-647, 2010.

- Taajamaa, L.; Rojas, O. J.; Laine, J.; Kontturi, E.; Phase-specific pore growth in ultrathin bicomponent films from cellulosebased polysaccharides. *Soft Matter*, v. 7, p. 10386-10394, 2011.

-TAPPI. 1993. T 413 om-93. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 900 °C.

- Taokaew, S.; Seetabhawang, S.; Siripong, P.; Phisalaphong, M.; Biosynthesis and Characterization of Nanocellulose-Gelatin Films. *Materials*, v. 6, p. 782-794, 2013.

-TAPPI. 2000. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.

-TAPPI. 2002. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 525 °C.

-TAPPI. 2002. T 421 om-02. Moisture in pulp, paper and paperboard.

-TAPPI. 2009. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.

- Teixeira, E. M.; Pasquni, D.; Curvelo, A. A.S.; Corradini, E.; Belmacem, M. N.; Dufresne, A.; Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, p. 422–431, 2009.

- Timilsena, Y. P.; Audu, I. G.; Rakshit, S. K.; Brosse, N.; Impact of the lignin structure of three lignocellulosic feedstocks on their organosolv delignification. Effect of carbonium ion scavengers. *Biomass and Bioenergy*, v. 52, p. 151-158, 2013.

- Vendruscolo, C. W.; Ferrero, C.; Pineda, E. A. G.; Silveira, J. L. M.; Freitas, R. A.; Jiménez- Castellanos, M. R.; Bresolin, T. M .B.; Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 86-93, 2009.

- Vieira, I.G.P.; Mendes, F.N.P.; Gallão, M.I.; Brito, E.S.; NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). *Food Chemistry*, v. 101, p. 70-73, 2007.

- Wang, H.; Ni, Y.; Jahan, M. S.; Liu, Z.; Schafer, T.; Stability of cross-linked acetic acid lignin-containing polyurethane. *Journal Therm Anal Calorim*, v. 103, p. 293-302, 2011.

- Wang, N.; Ding, E.; Cheng, R.; Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, v. 48, p. 3486-3493, 2007.

- Wilmo Junior, E. Francisco. Carboídratos: estrutura, propriedades e funções. N. 3, p. 8-13, ago.2008.

- Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

