



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

GRAZIELLY CARDOSO LIMA

**EXTRAÇÃO DA GALACTOMANANA POR DIFERENTES MÉTODOS E
CARACTERIZAÇÃO DAS VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*)**

FORTALEZA

2015

GRAZIELLY CARDOSO LIMA

EXTRAÇÃO DA GALACTOMANANA POR DIFERENTES MÉTODOS E
CARACTERIZAÇÃO DAS VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*)

Monografia submetida à coordenação do curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Graduado em Química Bacharelado com habilitação em Química Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Maria Mozarina Beserra Almeida

Orientador Vocacional: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2015

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

- L698e Lima, Grazielly Cardoso.
Extração de galactomanana por diferentes métodos e caracterização das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*) / Grazielly Cardoso Lima. – 2015.
44 f. : il. color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Bacharelado em Química, Fortaleza, 2015.
Orientação: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida.
Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.
1. Algaroba. 2. Galactomanana. I. Título.

GRAZIELLY CARDOSO LIMA

EXTRAÇÃO DA GALACTOMANANA POR DIFERENTES MÉTODOS E
CARACTERIZAÇÃO DAS VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*)

Monografia submetida à coordenação do curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Graduado em Química Bacharelado com habilitação em Química Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Maria Mozarina Beserra Almeida

Orientador Vocacional: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

Aprovada em: 29/06/2015

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria Mozarina Beserra Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. ~~Men de Sá~~ Moreira de Souza Filho
Embrapa Agroindústria Tropical

Msc. Ana Ribeiro Cassales
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Gicélio e Rocilene Lima.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, porque dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.

Aos meus pais, Gicélio e Rocilene Lima, por sempre acreditarem no meu potencial e sonharem meus sonhos, e a minha irmã, Gizelly Lima, minha melhor amiga, não estaria aqui se não fosse pela sua ajuda.

Ao meu namorado, Ítalo Rios, por ser companheiro em todas as horas e sempre disposto a me ajudar.

A Universidade Federal do Ceará, por ter proporcionando grandes oportunidades na minha vida acadêmica e profissional.

A Embrapa Agroindústria Tropical, especialmente ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa, por ter cedido os equipamentos e infraestrutura para que este trabalho fosse realizado.

Aos meus orientadores Men de Sá e Mozarina Beserra, sempre solícitos a me ajudar e a compartilhar conhecimento.

Ao Yale e Vanessa, que acompanham e supervisionaram todo trabalho, ajudando sempre que possível em qualquer que fosse a ocasião.

Ao Lucas e Victor, amigos presentes em todas as horas, que dividiram comigo a emoção desta nova fase em nossas vidas.

A todos os companheiros de trabalho do Laboratório da Tecnologia da Biomassa, especialmente o Hálysson, Neto e Amanda, que sempre me ajudaram quando precisei.

Aos meus amigos do grupo PET Química, mais que amigos, uma família.

A Ana Cassales, pelas análises de FTIR e por participar da minha banca.

A Elígenes e ao Avelino, pelas análises de DSC.

A Nágila e Diego, pelas análises de TGA.

“Enquanto eles capitalizam a realidade, eu socializo
meus sonhos.”

(Sérgio Vaz)

RESUMO

O semiárido brasileiro corresponde a 10% do território nacional e apesar de baixo índice pluviométrico, clima quente e seco possui alta biodiversidade. Entre as plantas presente na caatinga, encontra-se a *Prosopis juliflora*, da família Leguminoseae que apresenta como característica desse grupo de plantas a existência de polissacarídeos de reservas na parede celular de suas sementes. Um desses polissacarídeos é a galactomanana, formada por unidades de D-glicose e D-manose, que neste trabalho foi extraído de duas formas, o método convencional, que na utiliza apenas água e etanol, e o método por ultrassom de alta potência somada a utilização de água e etanol. Primeiramente foi realizado o pré-tratamento das vagens, no qual elas foram secas ao sol, intumescidas, trituradas, decantadas para separação das cápsulas e fibras e por fim moídas. Logo após houve a adição de água destilada ao pó das cápsulas e o sistema foi aquecido e homogeneizado com agitador mecânico. Essa solução foi centrifugada, e a solução viscosa sobrenadante foi precipitada com álcool etílico na proporção 1:2, de solução em relação ao álcool. A mistura contendo galactomanana foi novamente centrifugada e colocada para secar em estufa a 55°C. A média de rendimento para esta extração foi de 5,95%. No processo de extração com ultrassom houve apenas a substituição do agitador mecânico e chapa aquecedora pelo o ultrassom. Foram realizados ensaios com potencias de 100, 75 e 50% para tempos de 30 e 60 minutos. O rendimento médio para os ensaios foi 4,5%, ou seja, menor que o rendimento do método convencional. Depois as galactomananas obtidas pelos dois métodos foram caracterizadas, para comparação entre as mesmas. Foram realizadas análises de FTIR, DSC E TGA, além da determinação da cor, do teor de cinza e umidades. Observou-se comportamento semelhante em todas as análises para as galactomananas extraídas. O material lignocelulósico das fibras e cápsulas da algaroba também foram analisados segundo as normas TAPPI. Análises de FTIR E TGA foram feitas para estudar a composição e seu comportamento térmico. As cápsulas e fibras apresentaram resultados semelhantes aos reportados na literatura.

Palavras-chaves: algaroba, galactomanana, ultrassom, material lignocelulósico.

ABSTRACT

The Brazilian semiarid region corresponds to 10% of the country and despite low rainfall, hot and dry weather has high biodiversity. Among the plants belonging to the flora of the caatinga, it is possible to find the *Prosopis juliflora*, Leguminosae family exhibiting as characteristic of this group of plants the existence of polysaccharides of reserves in the cell wall of seeds of Leguminosae. One of the polysaccharide is the galactomannan, it is formed by D-glucose and D-mannose units, in this study was extracted from two forms, a conventional method which comprises the use of only water and ethanol, and another method, was the use of ultrasound high power plus the use of water and ethanol. The first step was made the pretreatment of string beans, in which they were placed in the sun, swollen, broken, decanted to separate the caps and fibers, then they were milled. After, 200 g of the capsule powder was added to 1200 ml of distilled water and the system was heated and homogenized with a mechanical stirrer. Then it was centrifuged and the viscous supernant solution was precipitated with ethanol in a 1: 2 solution in relation for alcohol. The mixture containing galactomannan was again centrifuged and placed to dry in an oven at 55 ° C. The yield average for this extraction was 5.95%. The extraction was performed with ultrasound only changing the mechanical stirrer and heater plate by ultrasound. The procedures were performed with powers of 100, 75 and 50% with times of 30 and 60 minutes. The average yield for the tests was 4.5%, lower than the yield of conventional method. After that the galactomannans obtained by the two methods were characterized for comparison therebetween. Analyses were performed FTIR, DSC and TGA, it was also done the determination of color, gray and moisture content. It was observed similar behavior in all analyzes for the extracted galactomannans. The lignocellulosic material fibers and capsules of algaroba were also analyzed according to TAPPI standards. FTIR and TGA analyzes were performed to study the composition and thermal behavior. The capsules and fibers showed similar results to those reported in the literature.

Keywords: mesquite, galactomannan, ultrasound, lignocellulosic material.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – a) Vagens; b) Sementes; c) Inflorescência.	17
Figura 2 - Vagens de algaroba sendo utilizadas na alimentação de animais.	17
Figura 3- Estrutura generalizada da galactomanana.	18
Figura 4 - Aplicações testadas para galactomananas brasileiras.	19
Figura 5 - Celulose.....	21
Figura 6 - Monolignóis. 1) cumarílico 2) coniferílico 3) sinapílico.	22
Figura 7- TGA e DTG da galactomanana extraída pelo método convencional.	30
Figura 8- DSC para galactomanana extraída pelo método convencional.	31
Figura 9- Espectro de infravermelho da galactomanana extraída por método convencional. .	32
Figura 10- TGA das galactomananas extraídas com ultrassom.	36
Figura 11 - DSC para galactomanana extraída com ultrassom.	36
Figura 12 - Espectro de infravermelho para galactomanana extraída com ultrassom.	37
Figura 13 - TGA para cápsulas e fibras	39
Figura 14 - DTG para cápsulas e fibras.	39
Figura 15 - FTIR para cápsulas e fibras.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de ondas ultrassônicas de alta potência.....	20
Tabela 2 - Teor de cinzas.	29
Tabela 3 - Parametros de calibração e valores para amostra.....	30
Tabela 4 - Rendimento da extração utilizando ultrassom.	33
Tabela 5 - Teor de umidade da galactomanana extrída utilizando ultrassom.	34
Tabela 6 - Teor de cinza da galactomanana extraída com ultrassom.	34
Tabela 7 - Parâmetros de calibração e valores para amostras.	35
Tabela 8 - Caracterização físico-química das fibras e cápsulas.	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Algaroba.....	16
2.2	Galactomanana	18
2.3	Ultrassom de alta potência.....	20
2.4	Material lignocelulósico	21
3	OBJETIVO	23
3.1	Objetivo Geral.....	23
3.2	Objetivos Específicos	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1	Matéria-prima e Reagentes	24
4.2	Métodos	24
4.2.1	<i>Pré-tratamento das vagens de algaroba.....</i>	<i>24</i>
4.2.2	<i>Extração da galactomanana</i>	<i>24</i>
4.2.3	<i>Cálculo do rendimento.....</i>	<i>25</i>
4.2.4	<i>Extração da galactomanana utilizando ultrassom de alta potência</i>	<i>25</i>
4.2.5	<i>Cálculo do rendimento da extração utilizando ultrassom de alta potência</i>	<i>26</i>
4.2.6	<i>Caracterização da galactomanana.....</i>	<i>26</i>
4.2.7	<i>Caracterização das fibras e cápsulas.....</i>	<i>27</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	Caracterização da galactomanana extraída pelo método convencional	28
5.1.1	<i>Cálculo do rendimento.....</i>	<i>28</i>
5.1.2	<i>Análise de umidade.....</i>	<i>28</i>
5.1.3	<i>Análise de cinzas</i>	<i>29</i>
5.1.4	<i>Determinação de cor</i>	<i>29</i>
5.1.5	<i>Análise térmica (TGA e DSC).....</i>	<i>30</i>
5.1.6	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 31</i>	
5.2	Caracterização da galactomanana extraída com ultrassom.....	33
5.2.1	<i>Cálculo do rendimento.....</i>	<i>33</i>
5.2.2	<i>Análise de umidade.....</i>	<i>34</i>

5.2.3	<i>Análise de cinzas</i>	34
5.2.4	<i>Determinação de cor</i>	35
5.2.5	<i>Análise térmica (TGA e DSC)</i>	35
5.2.6	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> 37	
5.3	Caracterização das fibras e cápsulas	38
5.3.1	<i>Caracterização físico-química</i>	38
5.3.2	<i>Análise térmica (TGA)</i>	39
5.3.3	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> 40	
6	CONCLUSÃO	41
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma grande biodiversidade, formado por cinco biomas principais além das áreas marinhas e costeiras, e o maior sistema fluvial do mundo (BRANDON et al., 2005). Estima-se que a fauna brasileira contenha 2 milhões de espécies, exceto insetos, correspondendo com 14% da biota mundial, enquanto a flora brasileira possui cerca de 55 mil espécies, representando 22% da biota mundial (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

Entre os biomas, existe a Caatinga, que ocupa uma área de 900,000 km², aproximadamente, compreendendo cerca de 10% do território brasileiro. Este bioma, possui clima quente e seco, com duas estações, a seca e a úmida, com pluviosidade de 300-800 mm. A caatinga constitui um complexo vegetal muito rico de espécies lenhosas e herbáceas (ARAÚJO FILHO et al, 1995).

Dessa forma, apresenta um grande potencial como fonte de biomassa para estudos em diversas áreas, pois as plantas são fornecedoras de substâncias como aminoácidos, proteínas, óleos e gorduras que podem ser utilizados como sínteses de matérias-primas, e também são fontes de lignina, utilizada como substituta do carvão e como produtora de etanol de segunda geração, hemicelulose, utilizada na indústria como matéria-prima para produzir edulcorantes, espessantes, emulsificantes, estabilizantes, plásticos e a celulose, utilizada para fornecer energia, produzir papel e até mesmo na indústria farmacêutica.

Entre essas espécies destaca-se a *Prosopis juliflora*, conhecida como algaroba, que foi inserida no Nordeste na década de 40 para ser utilizada como forragem e alimento para as criações de animais. A algaroba pertence a família das *Leguminosae*, por este motivo possui uma característica importante que é a existente de galactomanana em seu endosperma, um polissacarídeo de reserva (RIBASKI, 2009).

Este polissacarídeo é formado por uma cadeia linear de manose com ramificações de galactose. Esta razão manose/galactose varia de espécie para espécie, a maturação da semente e o tipo de extração utilizada (AZERO; ANDRADE, 1999).

A galactomanana apresenta como principal característica a possibilidade de formar soluções aquosas de alta viscosidade mesmo em baixas concentrações. Por este motivo apresenta aplicação nas indústrias alimentícias, cosméticas, têxteis e farmacêuticas.

No presente trabalho, a algaroba é utilizada como fonte de galactomanana e sua extração foi realizada pelo método convencional e pela utilização de ultrassom de alta potencia, visando propor uma nova forma de extração e buscando um maior rendimento.

Também foi realizada a caracterização lignocelulósica das fibras e das cápsulas para estudar estes materiais como possível fonte de lignina, celulose e hemicelulose.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Algaroba

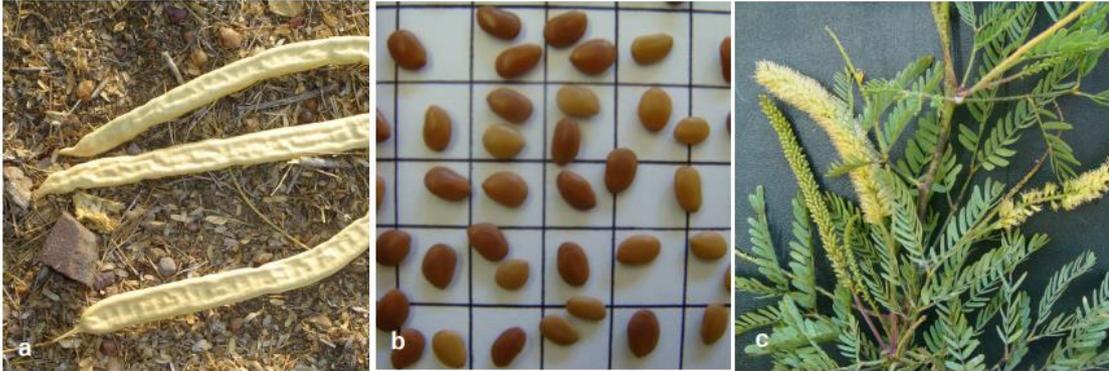
A algaroba [*Prosopis juliflora* (SW) D.C] é uma arbórea tropical pertencente à família das leguminosas (*Leguminosae*, subfamília *Mimosoideae*) pertencente ao gênero *Prosopis* e possui 44 espécies (SILVA, 2007).

É uma árvore originária do deserto de Piura no Peru e nativa das regiões áridas e semiáridas da América, África e Ásia. O maior número de espécies encontra-se no continente americano, ocorrendo nas regiões ocidentais mais secas, da Patagônia ao sudeste dos Estados Unidos. Na América do Sul, são encontradas aproximadamente 70 % das espécies do gênero e, dessas, 93 % são nativas da Argentina. A espécie *Prosopis juliflora* ocorre naturalmente no México, América Central, Peru, Equador, Colômbia e Venezuela. Além das regiões de origem, também ocorre no Brasil, Sudão, Sahel, África do Sul e Índia, onde foi introduzida para produção de madeira e forragem (RIBASKI, 2009).

No Brasil, foi introduzida no início da década de 40, primeiramente no Nordeste, com o intuito de alimentar as criações de animais, para ser utilizada em reflorestamento e para produção de carvão vegetal e lenha, além de forragem para os animais (NASCIMENTO, 2014). Isso se deve ao fato de apresentar a importante característica de frutificar na época mais seca do ano, quando os estoques de forragens naturais atingem um estágio crítico de escassez, propiciando desta forma, uma alternativa alimentar de grande valor nutricional, principalmente para a criação de caprinos e bovinos. Também devido ao seu valor nutricional, configura hoje uma fonte potencial de alimento para o homem (SILVA, 2007).

Descrevendo-se botanicamente a algarobeira, é uma árvore com altura variando de 6 metros a 15 metros, tronco ramificado com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 40 cm a 80 cm e copa com 8 m a 12 m de diâmetro. Folhas bipinadas, comumente com poucos pares de pinas opostas; folíolos pequenos e oblongos. Os frutos são indeiscentes, lomentos drupáceos, lineares, falcados; mesocarpo carnudo; endocarpo dividido em compartimentos contendo uma semente em cada; segmento coriáceo para lenhoso (Fig. 1a); sementes ovóides (Fig. 1b), achatadas, com linha fissural nas faces, duras, amarronzadas. As flores são pequenas, actinomorfas, hermafroditas, de coloração branco esverdeada, tornando-se amarelas com a idade (Fig. 1c) (RIBASKI, 2009).

Figura 1 – a) Vagens; b) Sementes; c) Inflorescência.



Fonte: RIBASKI, 2009.

Em sua composição química apresenta os seguintes valores de nutrientes, 25-28 % de glicose, 11-17 % de amido, 7-11 % de proteínas, 14-20 % de ácidos orgânicos, pectinas e demais substâncias. Devido a essas quantidades de açúcar e amido (43 %), a algaroba constitui um excelente alimento de engorda, substituindo outros tipos de alimentos mais caros, como soja, milho e trigo, além de ser relativamente rica em proteínas. Possui um teor de cinzas de aproximadamente 3,75 % e a umidade variando de 16-20 % base úmida (SILVA, 2001).

A algaroba é considerada uma árvore de uso múltiplo, sendo seus frutos importante fonte de carboidratos e proteínas, principalmente para as regiões mais secas. A polpa doce dos frutos e as sementes concentram cerca de 34-39 % de proteínas e 7-8 % de óleos. Na alimentação humana, a algaroba é utilizada na fabricação de farinhas e melados, em substituição a alguns alimentos convencionais como farinha de trigo, café e rapadura.

Figura 2 - Vagens de algaroba sendo utilizadas na alimentação de animais.



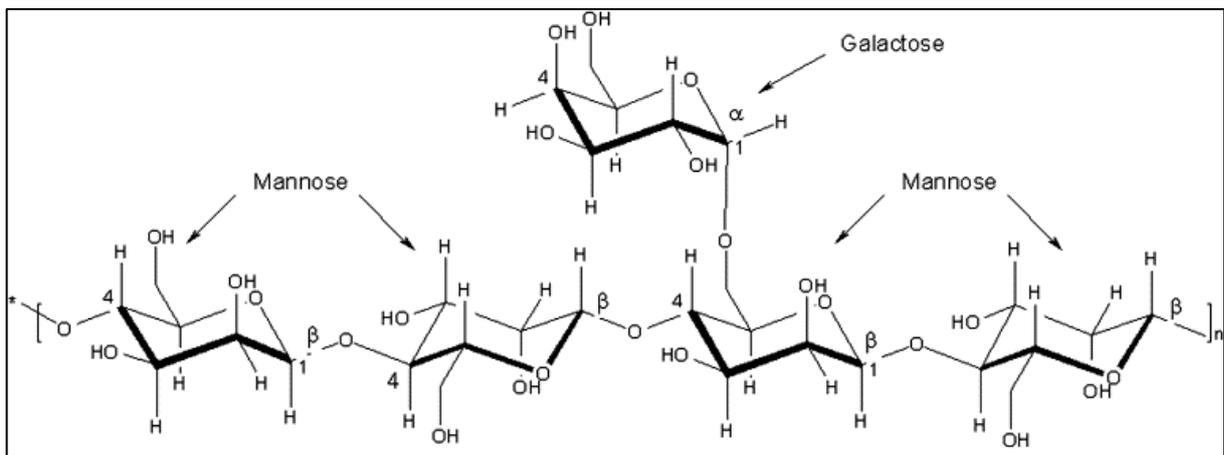
A *Prosopis juliflora* também possui grande potencial para reflorestamento devido suas características de precocidade, resistência à seca e produção de madeira de boa qualidade para diversos fins, além da produção de vagens de elevada aceitabilidade e valor nutritivo, com a vantagem de frutificar na época seca (RIBASKI, 2009).

2.2 Galactomanana

A galactomanana é um polissacarídeo neutro de reserva que pode ser encontrado no endosperma de sementes da família *Leguminosiae* ou em fontes microbianas, como leveduras e alguns outros fungos (DEA; MORRISON 1975).

A sua estrutura é constituída de β -D-manose e α -D-galactose. A β -D-manose liga-se por pontes de oxigênio do tipo 1 \rightarrow 4 com outras unidades de β -D-manose formando uma cadeia linear. A α -D-galactose liga-se por pontes de oxigênio do tipo 1 \rightarrow 6 a cadeia linear. A estrutura básica da galactomanana é mostrada na **Figura 3**.

Figura 3- Estrutura generalizada da galactomanana.



Fonte: Secouard, Grisel e Malhiac (2007).

A razão manose e galactose (M/G) e a distribuição dos resíduos de galactose ao longo da cadeia de manose está relacionada com a origem, a espécie e o tipo de extração utilizado para se obter a galactomanana (AZERO; ANDRADE, 1999).

Devido as suas propriedades físico-químicas, como soluções de alta viscosidade mesmo a baixas concentrações, a galactomanana possui aplicações versáteis, como estabilizantes e dispersantes, sendo usada nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, cosméticas e biomédicas (CERQUEIRA et al., 2011).

Os três principais galactomananas de importância comercial para indústrias são goma de guar (GG, *Cyamopsis tetragonolobo*, razão M / G 2: 1), goma de tara (TG, *Caesalpinia spinosa*, razão M / G 3: 1) e goma de alfarroba (LBG, *Ceratonia siliqua*, razão M / G 3,5: 1) . (CERQUEIRA et al., 2009).

Na **Figura 4** estão listadas algumas aplicações de galactomananas extraída de sementes de *Leguminosae*.

Figura 4 - Aplicações testadas para galactomananas brasileiras.

Origem	Aplicações
<i>Mimosa scabrella</i>	Formulações de xampu, pudim Matriz cromatográfica para isol. de lectina Matriz para liberação de fármaco Antiviral: febre amarela
<i>Adenantha pavonina</i>	Filmes Liberação de fármaco
<i>Leucena leucocephala</i>	Micropropagação plantas Filmes finos Absorção de albumina Antiviral: febre amarela
<i>Dimorphandra mollis</i>	Aditivo na produção de papel
<i>Caesalpinia pulcherrina</i>	Meio de cultura de fungos Filmes finos Filmes para revestimento de frutos
<i>Schizolobium parahybum</i>	Matriz cromatográfica para isol. de lectina
<i>Cassia fastuosa</i>	Matriz cromatográfica para isol. de lectina Micropropagação de plantas
<i>Cassia siliqua</i>	Liberação controlada de genes

Fonte: Cunha; Paula; Feitosa, 2009.

Estudos estão sendo realizados em formação de géis com novas propriedades pela combinação binária de galactomanana com outros polissacarídeos como goma de xantana e ágar.

2.3 Ultrassom de alta potência

O espectro acústico é dividido em três partes, os infra-sons, ondas com frequência menor que 20 Hz, a faixa de sons perceptíveis pelo ser humano, com frequência entre 20Hz e 20 kHz, e os ultra-sons que são ondas mecânicas que se propagam através de qualquer material com frequência maior que 20 kHz. A faixa de ultrassom é dividida em ultrassom de alta e baixa frequência. Ultrassom de alta frequência apresentam baixa potência e são aquelas emitidas em frequências superiores a 1 MHz, ao passo que as ondas ultrassônicas de baixa frequência são aquelas que compreendem na faixa de 20 KHz a 1 MHz e apresentam alta potência (KORN, 2005).

Ultrassons são gerados por transdutores acoplados a placas de titânio que melhoram a eficiência, intensificando a energia ultrassônica (HUAMANÍ, 2012).

A **Tabela 1** mostra algumas aplicações de ondas ultrassônicas de alta potência em diferentes áreas.

Tabela 1 - Aplicação de ondas ultrassônicas de alta potência.

ÁREA	APLICAÇÃO
Biologia	Homogeneização, extração em plantas, rompimento de células.
Engenharia	Limpeza de metal, soldagem, refinamento de metais em pedaços
Polímeros	Polimerização, despolimerização, degradação do peso molecular
Física	Cavitação, fenômeno de ondas acústicas
Industrial	Dispersão de sólidos, desgaseificação, emulsificação

Fonte: Adaptado Da Luz, 1998.

Quando utilizado para extração, o processo responsável é a cavitação. Resume-se a criação e implosão de microbolhas de vapor no centro do líquido (DA LUZ, 1998). De acordo com Korn (2005), quando líquidos são submetidos a ondas ultrassônicas de alta potência, elas produzem sucessivas e intensas ondas de rarefação e compressão, que ocasiona o surgimento de cavidades microscópicas durante a fase de rarefação, isso provoca a migração de gases e vapores existentes no líquido para dentro dessas cavidades. Com o decorrer dos ciclos de compressão e rarefação, o tamanho das cavidades cresce até chegar a um diâmetro crítico e elas entram em colapso, ou seja, implodem.

A energia liberada pelo processo de cavitação oferece excelentes perspectivas para preparo e/ou tratamentos de amostra, pois o colapso das microbolhas favorece a extração de

espécies químicas a partir de materiais sólidos, bem como a dissolução destes (LICKISS, 1989). Spigno, Tramelli e De Faveri (2007) afirma que no processo de extração a o rompimento das paredes celulares, diminuição do tamanho das partículas e à melhoria na transferência de massa do conteúdo da célula ao solvente causada pelo colapso da bolha produzida por cavitação.

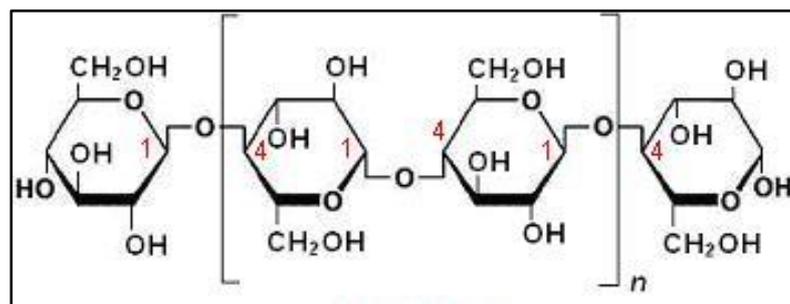
2.4 Material lignocelulósico

As células vegetais possuem algumas características peculiares, entre elas, a existência de parede celular, que possui como constituinte majoritário a celulose. Associado a celulose estão a lignina, hemicelulose, pectinas e glicoproteínas.

A celulose é considerada o composto orgânico, derivado da biomassa, mais abundante do planeta. Além de ser encontrado nas plantas, existem outras fontes como algas, fungos, invertebrados e bactérias. Independente de qual seja sua fonte, apresenta estrutura semelhante a fibra branca, inodora e com densidade igual a $1,5 \text{ g/cm}^3$ (LAVOINE, 2012).

Estruturalmente, a celulose é formada por unidades de D-glicose, ligadas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), sem ramificações. A unidade repetitiva é chamada de celobiose, um dímero. Possui uma estrutura semicristalina e com alto grau de cristalinidade (NASCIMENTO, 2014). Sua estrutura é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Celulose.



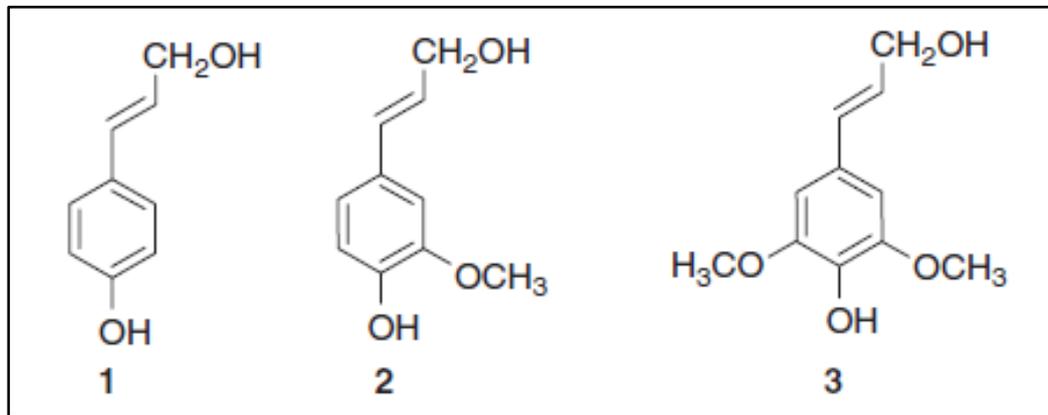
Fonte: Adaptado UNESP.

A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa associada a celulose que confere resistência e impermeabilidade aos tecidos vegetais. Atua também no transporte de nutrientes e água nas células das plantas.

A composição de lignina varia entre as espécies, grupos filogenéticos, tipos de células, estágios de desenvolvimento e até mesmo crescimento sazonal (NOVO-UZUAL, 2012).

Estruturalmente, a lignina é um polímero resultante do acoplamento oxidativo de álcoois, chamados de monolignóis com unidades de funil-propanos. Os três principais monolignóis que formam a lignina estão representados na **Figura 6**.

Figura 6 - Monolignóis. 1) cumarílico 2) coniferílico 3) sinapílico.



Fonte: Adaptado Gellerstedt e Henriksson (2008)

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose. Intercala com as microfibrilas da celulose, configurando como responsável das propriedades estruturais da parede celular dos vegetais e conferindo elasticidade a mesma.

É um polissacarídeo ramificado, não cristalino e insolúvel em água, mas podem ser separados por soluções alcalinas ou hidrolisados por ácidos diluídos. Formado por pentoses, hexoses e ácidos glucurônicos. Entre os seus principais constituintes estão xilose, manose, galactose, arabinose e glicose (GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2008).

O fracionamento da biomassa lignocelulósica para obtenção dos seus principais componentes, como celulose, hemicelulose e lignina é atrativa, uma vez que esses polissacarídeos possuem propriedades químicas únicas, que podem ser modificadas para obtenção de diferentes produtos (MOHTAR et al., 2015).

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Extrair galactomanana das sementes de algaroba, realizar a extração utilizando também ultrassom de alta potência e caracterizar das fibras e cápsulas brutas da algaroba.

3.2 Objetivos Específicos

Extrair galactomanana das sementes da *Prosopis juliflora*;

Calcular o rendimento da extração;

Caracterizar galactomanana extraída das sementes;

Utilizar ultrassom de alta potência na extração de galactomanana;

Calcular o rendimento da extração utilizando ultrassom de alta potência;

Comparar as caracterizações entre a galactomanana extraída pelo método convencional e a galactomanana extraída com ultrassom.

Caracterizar as fibras e cápsulas brutas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima e Reagentes

As vagens de algaroba foram provenientes da zona rural de Picuí - PB, cedidas pela Embrapa Algodão, localizada Em Campina Grande – PB. As vagens de algaroba foram separadas em lotes de 4 Kg e estocadas em sacos plásticos a temperatura ambiente.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos do fornecedor, sem purificação adicional, todos da marca VETEC.

4.2 Métodos

4.2.1 Pré-tratamento das vagens de algaroba

As vagens de algaroba foram expostas ao sol durante duas horas e depois colocadas para intumescer em água em baldes de 20L na proporção 1:2, de vagem em relação à água, durante 24 horas. Depois foram trituradas no liquidificador industrial e peneiradas. As vagens trituradas foram colocadas em bandejas e expostas ao sol durante três horas e secas em estufa de circulação de ar, a 55°C, por 24 horas. Após a secagem, as vagens trituradas foram recolocadas em água para separar por sedimentação as fibras das cápsulas. As fibras e cápsulas foram expostas novamente ao sol por três horas e seca na estufa, a 55°C, por 24 horas. Por fim as fibras foram moídas em moinho de facas com peneira de 30 mesh e guardadas para posteriores análises. As cápsulas também foram moídas no moinho de facas, primeiramente sem peneira, depois com peneira com poro tamanho 30 mesh. Depois de moída, as cápsulas foram separadas das sementes com auxílio de peneiras convencionais. As sementes separadas foram utilizadas na extração da galactomanana e as cápsulas foram guardadas para posteriores análises, juntamente com o pó das fibras.

4.2.2 Extração da galactomanana

As sementes moídas na etapa de pré-tratamento foram utilizadas na extração. Pesou-se 200g do material, transferiu-se para béquer de 2 L e adicionou-se 1200 mL de água destilada, na proporção de 1:6, sob agitação e aquecimento de 50°C, por 1 hora. Decorrido o tempo, o

material foi filtrado com auxílio de malha de aço, separando-se a solução viscosa e o bagaço das sementes e cápsulas. A solução viscosa foi centrifugada durante 15 minutos, a 20°C, com rotação de 1300 RPM, para retirada de possíveis impurezas. O líquido sobrenadante foi colocado em béquer de 3 L para precipitar a galactomanana com álcool etílico comercial 92° INPM, na proporção de 1:2, respectivamente. A mistura foi deixada em repouso durante 24 horas na câmara fria. Por fim, a mistura foi centrifugada nas mesmas condições descritas anteriormente e o precipitado foi colocado em estufa de circulação de ar, a 55°C, pelo período de 24 horas. A goma seca foi moída com moinho analítico e caracterizada.

4.2.3 Cálculo do rendimento

O rendimento da extração foi calculado pela razão entre a massa em gramas de galactomanana obtida depois de moída no moinho e a massa de pó de sementes utilizada na extração, como mostrada na **Equação 1**:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{massa da galactomanana (g)}}{\text{massa do pó de sementes (g)}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

O rendimento também foi calculado em relação a massa de sementes presente em 200 g de cápsulas. A quantidade de sementes foi baseada no trabalho de Nascimento (2014), que pesou 74,4 g de sementes em 200 g de cápsulas. A **Equação 2** mostra o cálculo que será realizado:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{massa da galactomanana (g)}}{74,4 \text{ g}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

4.2.4 Extração da galactomanana utilizando ultrassom de alta potência

O ultrassom de alta potência foi utilizado na primeira etapa da extração da galactomanana descrita anteriormente. Ao invés de utilizar a chapa aquecedora e o agitador mecânico, utilizou-se o ultrassom. Pesou-se 200 g de pó de sementes e adicionou-se 1200 mL de água destilada. A mistura foi colocada em béquer de 2 L e imersa em banho de gelo para controlar a temperatura devido ao aquecimento elevado causado pelo ultrassom. O ultrassom utilizado possuía potência máxima de 400 W, e os testes realizados foram com 100%, 75%, 50% da potencia e com duração de 30 minutos e 1 hora para cada potência escolhida. Depois

dessa etapa, o processo de extração foi realizado da mesma maneira descrito na extração convencional.

4.2.5 Cálculo do rendimento da extração utilizando ultrassom de alta potência

Este rendimento também será calculado da mesma forma como descrito na **Equação 1** e **Equação 2** e será realizado para cada intervalo de tempo em cada potência escolhida nos testes de ultrassom.

4.2.6 Caracterização da galactomanana

4.2.6.1 Análise de umidade

O teor de umidade foi medido utilizando balança de infravermelho, modelo ID50, Marte. A análise foi realizada em triplicata.

4.2.6.2 Análise de cinzas

A análise foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 413, realizada em triplicata.

4.2.6.3 Determinação de cor

A determinação de cor foi realizada em Colorímetro CR-400, Konica Minolta, no Laboratório de Embalagens da Embrapa Agroindústria Tropical, e medido mediante os valores de L*, a* e b*, utilizando a escala CIE-Lab. Esta análise foi realizada em triplicata.

4.2.6.4 Análise térmica (TGA e DSC)

Foram realizadas duas análises térmicas, a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

O TGA foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Biomassa, em equipamento modelo STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer, PerkinElmer, em uma varredura na faixa

de 25°C e 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão de gás nitrogênio igual a 30 ml/min.

A análise de DSC também foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Biomassa, em um equipamento modelo DSC Q20 V24.9 Build 121, em varredura de temperatura de 30°C a 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/ min, em atmosfera de nitrogênio e massa de amostra igual a 4,6 mg.

4.2.6.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas no LMQPN e os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 660, Agilent, com resolução de 4 cm⁻¹ e 25 varreduras, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando o material sólido em pastilha de KBr.

4.2.7 Caracterização das fibras e cápsulas

O pó das fibras e cápsulas foram submetidas a análises térmicas de TGA e DSC, FTIR, teor de umidade utilizando balança de infravermelho e análise de cinzas de acordo com a norma TAPPI T 413. Todas as análises foram feitas em triplicatas e com as mesmas condições já descritas na caracterização da galactomanana.

Também foram realizadas análises para determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel – TAPPI 222 e 250, teor de holocelulose e alfacelulose – TAPPI 19 m-54 e determinação de extrativos – TAPPI 204 om-07.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da galactomanana extraída pelo método convencional

5.1.1 Cálculo do rendimento

Utilizando a Equação 1, calculou-se o percentual de galactomanana obtida em relação ao pó de cápsulas. A média calculada foi 5,95% (m/m) para 200 g de pó de cápsulas. Este valor está abaixo dos valores encontrados na literatura, tanto para a espécie *Prosopis juliflora* como para outras espécies, como relatado por Azero (2002) que obteve rendimento de 27, 25 e 16% para *Cassia Javanica*, *Caesalpinia pulcherrima* e *Prosopis juliflora*, respectivamente. Martínez-Ávila et al (2014) apresentou rendimento de extração de 16,53% para *Prosopis glandulosa* e López-Franco (2013) rendimento de 14,2% para *Prosopis pallida*.

Este baixo rendimento está relacionado com a massa na qual baseia-se o cálculo, que neste caso é a massa das cápsulas e não apenas das sementes. De acordo com Nascimento (2014) calculou que em 200 g de cápsulas existe 74,4 g de sementes, portanto o rendimento calculado para quantidade de sementes é de 14,8%. Este valor corresponde ao reportado na literatura.

5.1.2 Análise de umidade

O valor de umidade medido foi igual a 8,42% com massa inicial de 1,510 g e massa final de 1,381 g. Comparando com outros valores da literatura, o valor medido foi próximo dos valores obtidos em estudos com a mesma espécie. Azero (2002) apresentou o valor de 8,80% para *Prosopis juliflora*. O mesmo autor também apresentou valores de 8,80% e 8,90% para as espécies *Cassia javanica* e *Caesalpinia pulcherrima*, respectivamente. Já Andrade et al. (1999) apresentou para a mostra comercial de goma de alfarroba o valor de 11,3% de umidade sem purificação e 7,5% para goma purificada. Em análises realizadas por Souza et al. (2010) na espécie *Caesalpinia férrea* a umidade medida foi de 14%.

5.1.3 Análise de cinzas

O teor de cinzas mede a porcentagem de minerais que a amostra estudada possui. Os valores das massas para a efetuação dos cálculos e o teor de cinzas estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Teor de cinzas.

Massa do cadinho (g)	Massa do cadinho + amostra (g)	Massa após calcinação (g)	TEOR DE CINZA (%)
28,6035	30,1424	28,6657	0,20
26,5442	28,0820	26,6045	0,21

Portanto a média dos dois valores é o teor de cinzas existente na galactomanana que é igual a 0,205%.

Este valor é menor do que o reportado pela literatura, porém relativamente próximo, comparando com o resultado para *Prosopis juliflora* obtido por Azero (2002) de 0,38%, e de 0,30% para *Cassia javanica*. Para a espécie *Caesalpinia pulcherrima* o valor de 0,30% também foi obtido de acordo com Andrade et al. (1999).

5.1.4 Determinação de cor

Na análise de cor, três parâmetros são analisados. O 'L*' corresponde a luminosidade, varia de 0 a 100, ou seja, quanto mais próximo o valor de 100, mais branca é a cor da amostra, quanto mais próxima de zero, mais preta é amostra. O 'a*', corresponde a intensidade vermelho/verde (+/-). E o 'b*' corresponde a intensidade amarelo/azul (+/-). Os últimos dois parâmetros variam de negativo para positivo, caso negativo a cor tende para azul e/ou verde, caso positivo a cor tende a vermelho e/ou amarelo (SANTANA, 2011).

Na **Tabela 3**, estão os valores referentes ao da calibração do aparelho que é realizado com uma placa de cerâmica branca, e os valores referentes à amostra de galactomanana.

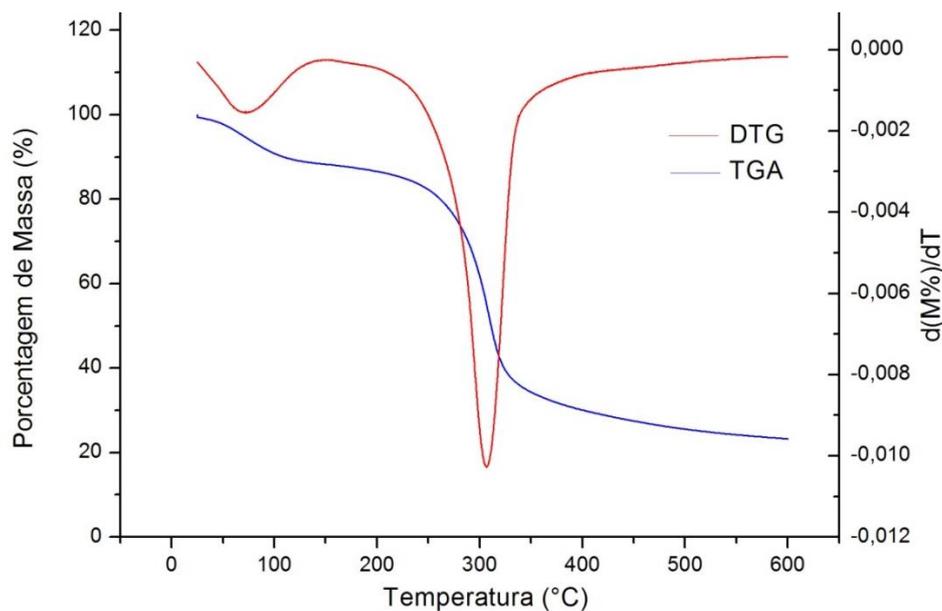
Tabela 3 - Parâmetros de calibração e valores para amostra.

Amostra	L*	a*	b*
Calibração	95,60	-0,22	2,45
Galactomanana	61,53 ± 2,8%	0,44 ± 2,6%	7,22 ± 4,5%

Pode-se concluir que a galactomanana extraída apresentou aproximadamente uma média luminosidade, com valor de a^* próximo à zero, o que indica nenhuma influencia das cores vermelhas e verdes. O valor de b^* obtido é maior que zero, indicando uma coloração mais amarelada.

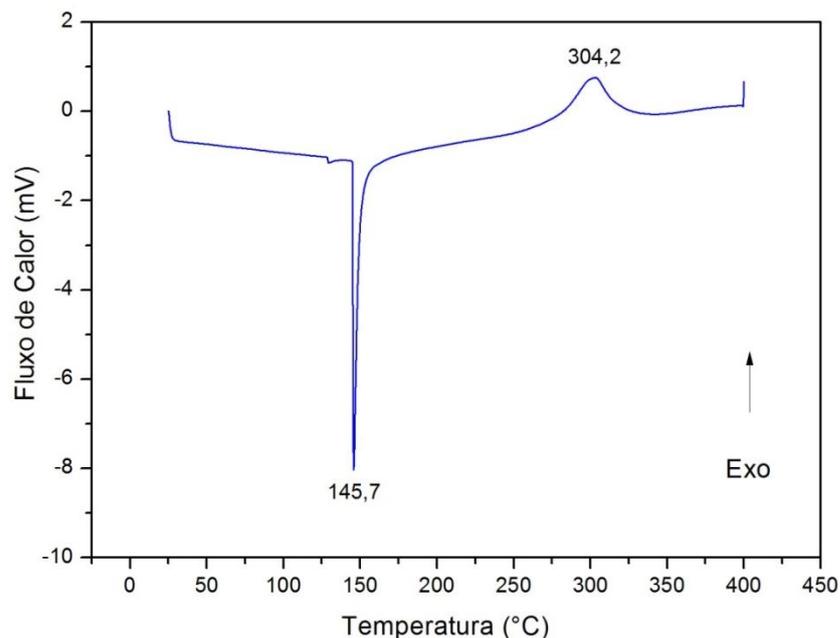
5.1.5 Análise térmica (TGA e DSC)

A **Figura 7** esboça o gráfico de TGA para galactomanana extraída convencionalmente. O gráfico apresenta o mesmo perfil que o reportado na literatura para este polissacarídeo (Cerqueira et al, 2011; Vendruscolo et al, 2009; Zohuriaan & Shokrolahi, 2004.) que mostra dois eventos característicos de perda de massa. O primeiro, próximo a 100°C, que corresponde a degradação térmica da água adsorvida e estrutural. O outro evento provocou uma perda de massa de aproximadamente 50%, e ocorreu na temperatura compreendida entre 300°C e 310°C. Este evento corresponde a degradação do polissacarídeo. No DTG esses eventos são melhor observados.

Figura 7- TGA e DTG da galactomanana extraída pelo método convencional.

A **Figura 8** apresenta o gráfico de DSC que corrobora com os resultados obtidos no TGA e DTG. Os picos são observados em 145,7°C e 304,2°C. No trabalho de Cerqueira et al (2011) o evento endotérmico foi observado nas temperaturas de 137,11, 139,18 e 151,36°C para as espécies *Gleditsia triacanthos*, *Caesalpinia pulcherrima* e *Adenantha pavonina*, respectivamente. Este evento corresponde a perda de água do polissacarídeo. O segundo evento, desta vez exotérmico, corresponde a degradação da galactomanana. O trabalho de Vendruscolo et al, (2009) apresentou valor de 311°C para a galactomanana extraída da espécie *Mimosa scabrella*. A temperatura de transição vítrea (Tg) foi de 25,2°C, enquanto que os reportados na literatura variam de 50 a 60°C, valores esses mostrados por Chaires-Martínez et al., (2008), Vendruscolo et al, (2009) e Cerqueira et al (2011). Essas diferenças de temperatura devem-se a razão manose/galactose que é diferente para cada espécie, variando também com a forma de extração.

Figura 8- DSC para galactomanana extraída pelo método convencional.

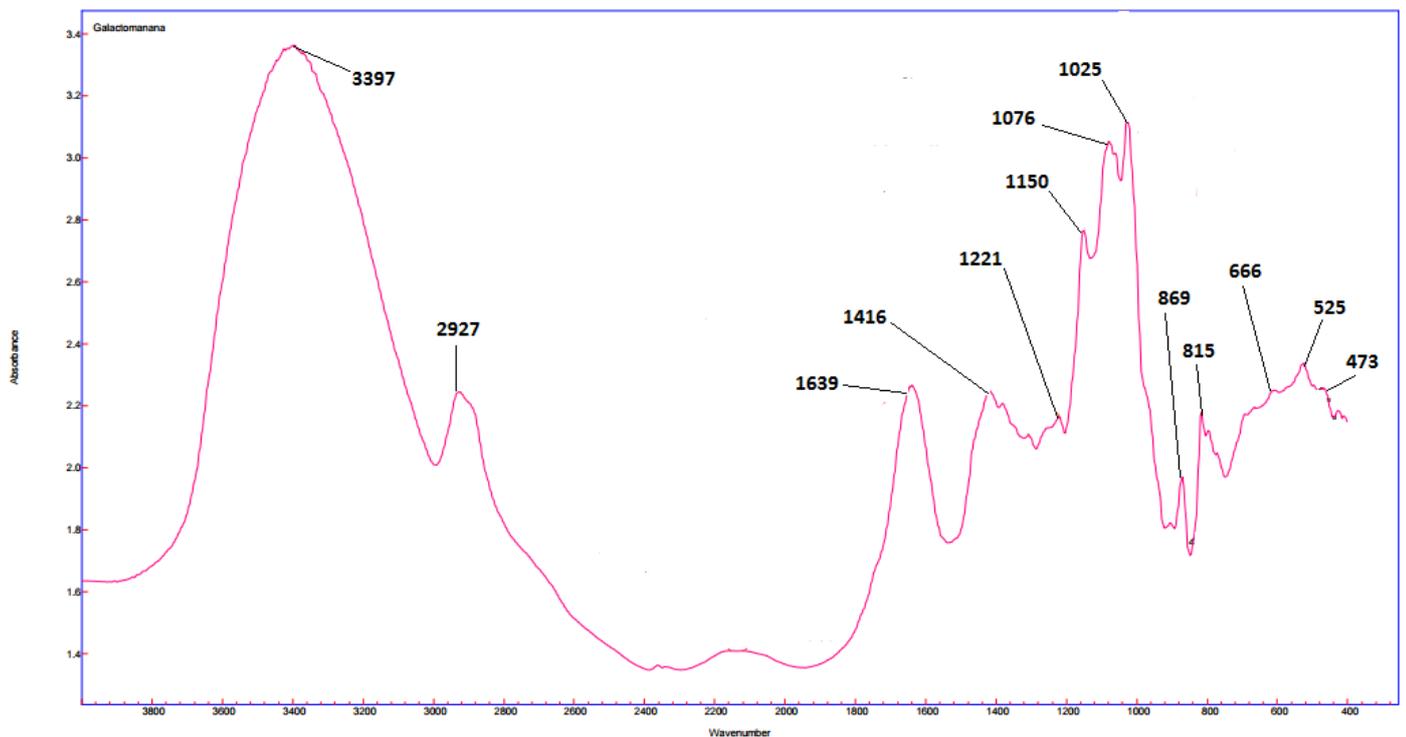


5.1.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A **Figura 9** apresenta o espectro de infravermelho para galactomanana. Seu perfil é bem parecido com o reportado na literatura para galactomanana extraída de diferentes espécies, como Zohuriaan & Shokrolahi, (2004), López-Franco (2013) e Cerqueira et al, (2011).

Analisando o espectro, observam-se picos característicos da galactomanana. As bandas de 815 e 869 cm^{-1} correspondem as ligações das unidades anoméricas de galactose e manose, respectivamente. A banda de 3397 cm^{-1} corresponde aos estiramentos das ligações de O-H e a banda 2927 cm^{-1} as ligações C-H das ligações de CH_2 . O teor de proteína que existe na amostra pode ser observado na banda de 1639 cm^{-1} correspondente a ligação de amida. A banda larga entre 1150 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de C-O das ligações de C-O-H e em 1221 cm^{-1} a tensão angular vibracional de C-O.

Figura 9- Espectro de infravermelho da galactomanana extraída por método convencional.



5.2 Caracterização da galactomanana extraída com ultrassom

5.2.1 Cálculo do rendimento

O rendimento foi calculado para cada ensaio realizado, calculando a razão entre a massa de galactomanana obtida pela massa de cápsulas e depois pela massa de sementes em 200 g de cápsulas. Os cálculos estão esboçados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Rendimento da extração utilizando ultrassom.

AMOSTRA (Pot/tempo)	Rendimento – cápsulas (%)	Rendimento – sementes (%)
100% / 30 min	4,13	11,11
100% / 60 min	4,01	10,80
75% / 30 min	3,92	10,53
75% / 60 min	4,95	13,36
50% / 30 min	4,92	13,25
50% / 60 min	4,95	13,34

Observa-se que o rendimento foi inferior a extração realizada pelo método convencional. Vários fatores podem ter afetado esse rendimento, pois o esperado era que o rendimento fosse maior devido ao sistema de cavitação do ultrassom ser mais eficiente que a agitação mecânica. Entre os problemas está a quantidade de pó de cápsula utilizada, 200 g. Observou-se que quando a mistura começava a ficar viscosa, a cavitação acontecia apenas no seio da mistura, ou seja, não conseguia espalhar para a superfície da mistura, mesmo utilizando agitador magnético, o mesmo parava de rotacionar. Futuros ensaios serão realizados com menos quantidade de pó de cápsula. Outro problema foi o controle da temperatura. O sistema montado em banho de gelo não conseguia resfriar a mistura quando se utilizava potencias de 75 e 100% e em tempos de uma hora, pois o aquecimento provocado pela cavitação era elevado. Por esse motivo, ensaios com tempos superiores a uma hora não foram realizados. Também para futuros trabalhos, será necessário melhorar o sistema de resfriamento.

5.2.2 *Análise de umidade*

A umidade das amostras foi realizada na balança de infravermelho e os valores anotados na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Teor de umidade da galactomanana extraída utilizando ultrassom.

AMOSTRA (Pot/tempo)	UMIDADE (%)
100% / 30 min	8,63
100% / 60 min	9,49
75% / 30 min	11,16
75% / 60 min	13,90
50% / 30 min	14,31
50% / 60 min	17,31

A amostra de 100% / 30 min e 100% / 60 min, possui umidade próxima a galactomanana extraída de forma convencional. As outras amostras podem ter absorvido mais umidade, pois foram extraídas antes que as galactomananas extraídas de 100% e ficaram mais tempo em contato com a umidade do ar.

5.2.3 *Análise de cinzas*

Os valores da percentagem do teor de cinzas encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Teor de cinza da galactomanana extraída com ultrassom.

AMOSTRA (Pot/tempo)	TEOR DE CINZAS (%)
100% / 30 min	0,207
100% / 60 min	0,247
75% / 30 min	0,248
75% / 60 min	0,198
50% / 30 min	0,110
50% / 60 min	0,140

Estes valores são próximos aos valores obtidos pela extração de galactomanana pelo método convencional que foi igual a 0,205%, porém bem menor que o reportado pela literatura já mencionada, que possui média de cinza de 0,30%.

5.2.4 Determinação de cor

Na **Tabela 7**, estão os valores referentes ao da calibração do aparelho que é realizado com uma placa de cerâmica branca, os valores referentes à amostra de galactomanana extraída pelo método convencional e extraída por ultrassom.

Tabela 7 - Parâmetros de calibração e valores para amostras.

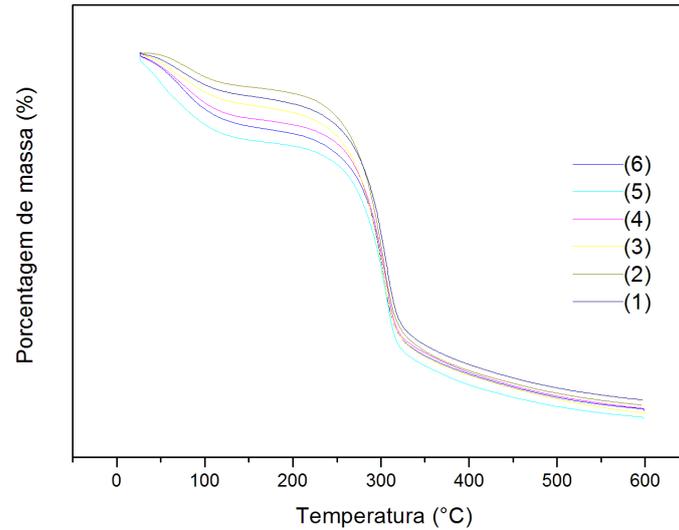
Amostra	L*	a*	b*
Calibração	95,60	-0,22	2,45
Método Convencional	61,53	0,44	7,22
100% / 30 min	56,22	1,19	11,79
100% / 60 min	61,96	0,39	8,47
75% / 30 min	62,61	0,68	9,09
75% / 60 min	56,94	0,69	10,60
50% / 30 min	60,73	0,53	9,21
50% / 60 min	50,70	2,09	15,88

As amostras com menor luminosidade e com cor mais amarelada foram as amostras de 100% / 30 min e 50% / 60 min. Essa diferença pode ter ocorrido na hora da secagem, na qual o precipitado após retirada da centrífuga possui uma espessura mais fina, o que resultou em uma maior caramelização do açúcares presentes na amostra. Porém os valores das amostras de ultrassom são compatíveis com a galactomanana extraída pelo método convencional.

5.2.5 Análise térmica (TGA e DSC)

A **Figura 10** esboça o gráfico de TGA para galactomanana extraída utilizando ultrassom.

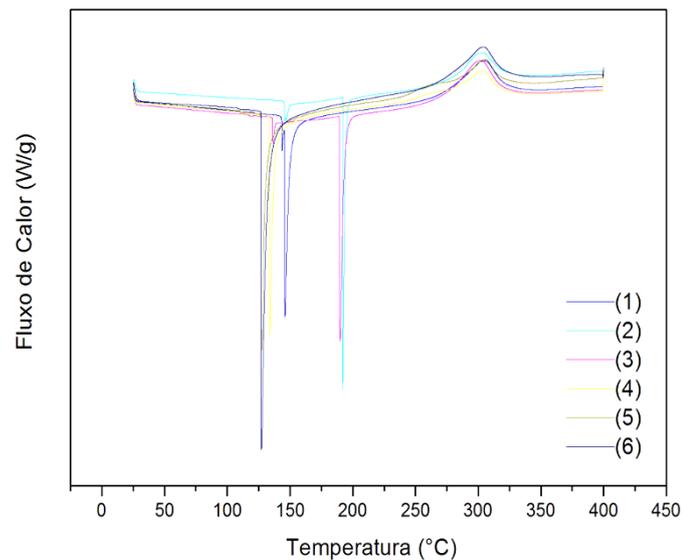
Figura 10- TGA das galactomananas extraídas com ultrassom.



Pode-se observar que os eventos de perda de massa ocorreram nas mesmas faixas da galactomanana extraída convencionalmente. Eventos que correspondem a perda de água adsorvida ou estrutural próximos a 100°C e entre 306 e 323°C o evento que corresponde a degradação do polissacarídeo.

Analisando o DSC (Figura 11) para as mesmas amostras, mostraram evento endotérmico de perda de água entre 125 e 200°C, para o evento exotérmico que corresponde a degradação do polissacarídeo, a faixa foi entre 300 e 310°C. A temperatura de transição vítrea ficou entre 25 e 26°C.

Figura 11 - DSC para galactomanana extraída com ultrassom.



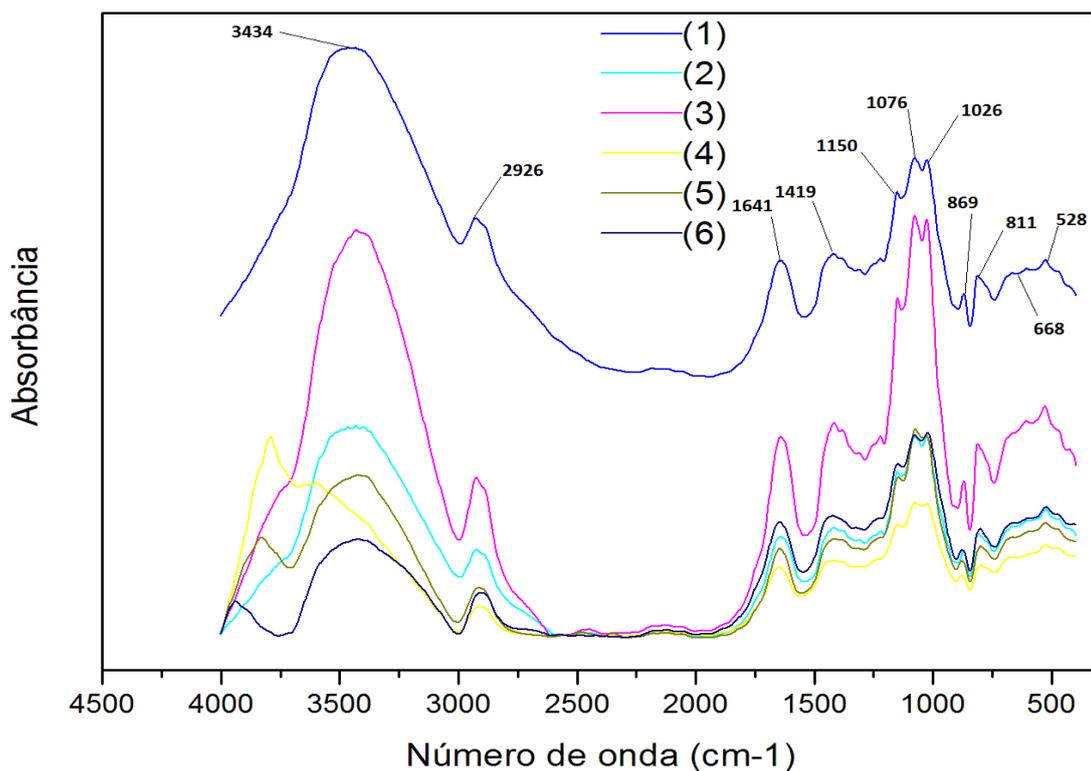
Conclui-se que a galactomanana extraída com ultrassom apresenta o mesmo comportamento térmico da galactomanana extraída convencionalmente.

5.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A **Figura 12** apresenta o espectro de infravermelho para galactomanana extraída com ultrassom. Pode-se observar que seu perfil é equivalente ao perfil da galactomanana extraída pelo método convencional.

Analisando o espectro, podem-se comparar as bandas para os dois tipos de extrações. As bandas de 811 e 869 cm^{-1} correspondem as ligações das unidades anoméricas de galactose e manose, respectivamente. A banda de 3434 cm^{-1} corresponde aos estiramentos das ligações de O-H e a banda 2926 cm^{-1} as ligações C-H das ligações de CH_2 . O teor de proteína que existe na amostra pode ser observado na banda de 1639 cm^{-1} correspondente a ligação de amida. A banda larga entre 1150 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de C-O das ligações de C-O-H.

Figura 12 - Espectro de infravermelho para galactomanana extraída com ultrassom.



Portanto, pode-se afirmar que realmente foi extraído galactomanana e que pode-se usar ultrassom para essa extração, pois todas as amostras apresentaram espectros tanto de DSC e TGA, como de FTIR equivalentes aos reportados na literatura e consequentemente a galactomanana extraída de modo convencional neste trabalho.

5.3 Caracterização das fibras e cápsulas

5.3.1 Caracterização físico-química

As análises físico- químicas realizadas para fibras e cápsulas foram umidade, cinzas, extrativos, lignina solúvel e insolúvel (total), holocelulose e alfacelulose. Os valores foram calculados de acordo com o Documento 236 – Procedimentos para análise lignocelulósica, emitido pela Embrapa Algodão.

Na **Tabela 8**, encontram-se os resultados calculados para as fibras e cápsulas em porcentagem.

Tabela 8 - Caracterização físico-química das fibras e cápsulas.

Caracterização	Fibras - Valor (%)	Cápsulas - Valor (%)
Umidade	12,45	5,21
Cinzas	2,62 ± 0,06	2,21 ± 0,04
Extrativos	4,59 ± 0,6	14,7 ± 0,5
Lignina Solúvel	3,56 ± 0,7	2,46 ± 0,1
Lignina Insolúvel	13,27 ± 2,74	15,27 ± 0,52
Holocelulose	53,13 ± 2,46	52,55 ± 3,22
Alfacelulose	42,85 ± 3,50	36,87 ± 2,40
Hemicelulose	10,27 ± 1,04	15,67 ± 0,81

Dorez et al. (2014) analisou diferentes fibras naturais entre elas, fibra de algodão, linho, cânhamo, cana-de-açúcar, bambu e fibra de coco. Os valores para hemicelulose foi de 1; 13, 7,6; 27,6; 11,4; 11,7%, respectivamente. Para lignina 2,7; 2; 2,2; 10,7; 21,7; 30,7%. Para lignina solúvel 6,3; 4; 15,8; 9,1; 10,6; 5,7%. Para teor de cinzas 0,3; 1; 0,3; 0,8; 1,6; 0,6%. Nascimento (2014) analisou para fibras bruta de *Prosopis juliflora* valores de 21,2% para hemicelulose, 18,2% para celulose, 6,1% para lignina solúvel, 5,47% para lignina insolúvel, 20,3% para teor de cinzas, 10,8% para extrativos.

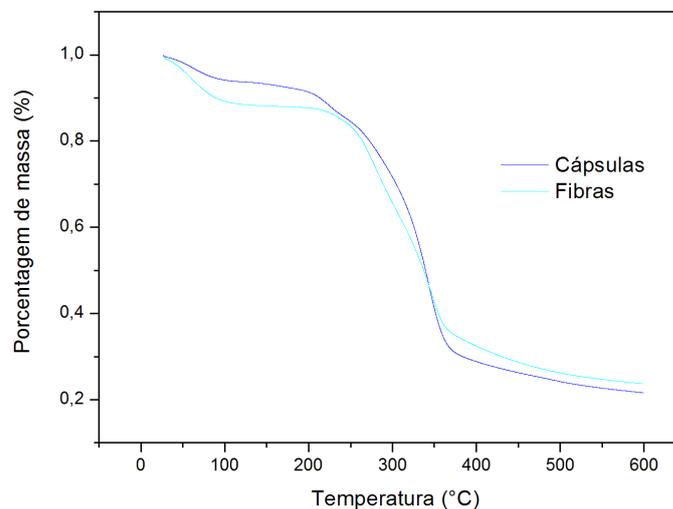
Comparando os valores, observa-se grande diferença entre os resultados deste trabalho com os analisados por Nascimento (2014). Também é destoante dos apresentados por Dorez et al. (2014), esta diferença está relacionada com o tipo da espécie analisada.

5.3.2 Análise térmica (TGA)

O gráfico de TGA para cápsulas e fibras está representado na **Figura 13**. Observa-se evento referente a evaporação de água presente nas amostras entre 70 e 75°C. A fibra perdeu mais massa nessa etapa pois possui maior umidade que as cápsulas (NASCIMENTO, 2014).

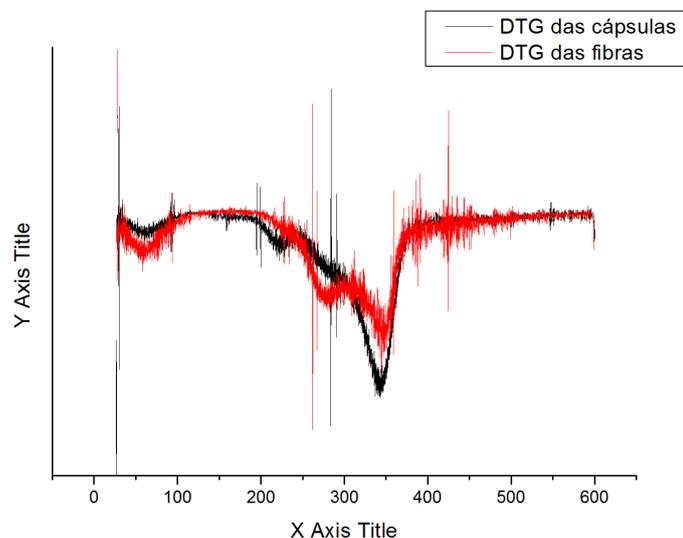
O evento de maior perda de massa é referente a degradação da hemicelulose que se estende até a degradação da celulose. Também pode estar relacionado com a degradação da lignina, pois esses materiais possuem baixa temperatura de decomposição. Este evento inicia-se próximo a 210°C e estende-se até 360°C aproximadamente, tanto para cápsula como para fibras (LI et al., 2009).

Figura 13 - TGA para cápsulas e fibras



Os valores são melhores observados no DTG das cápsulas e fibras representado na **Figura 14**.

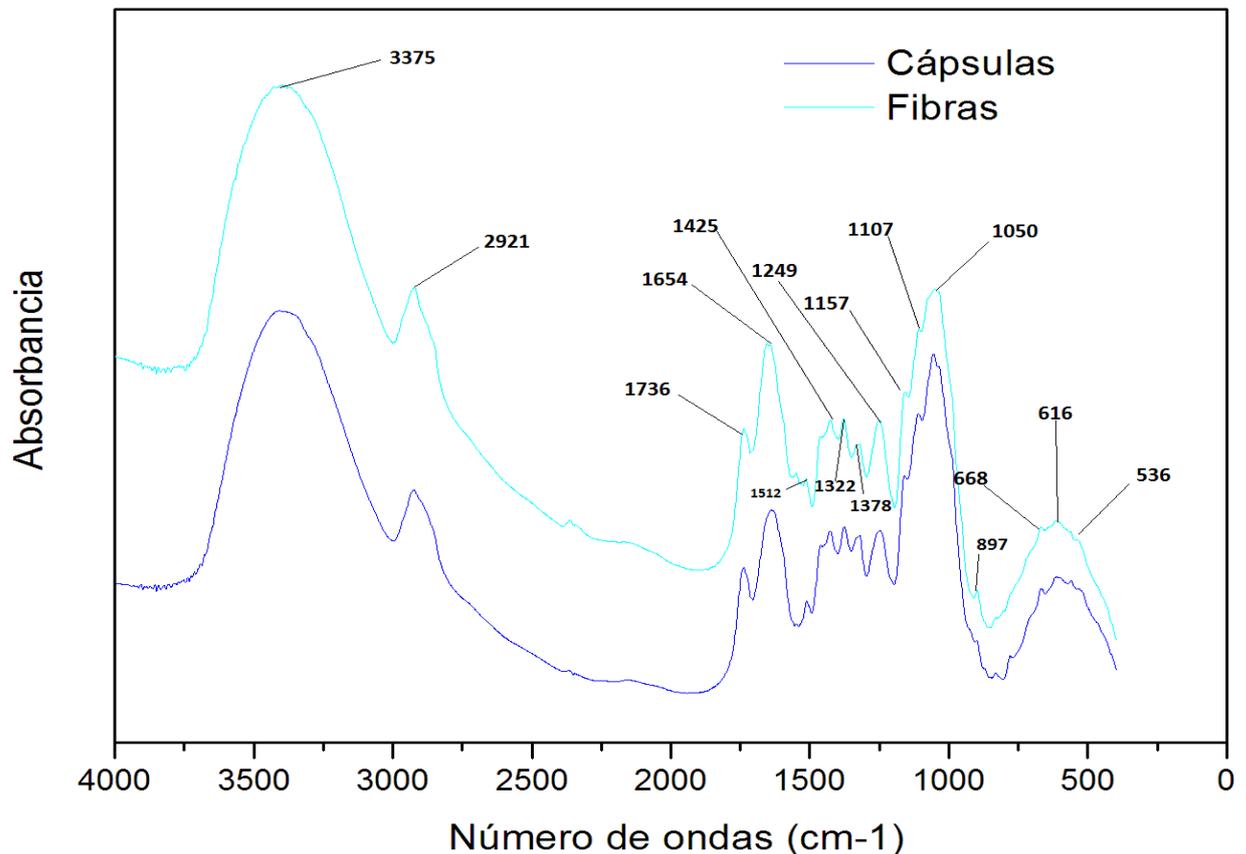
Figura 14 - DTG para cápsulas e fibras.



5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

No espectro representado na **Figura 15**, observa-se perfil característico de materiais lignocelulósico (LI et al., 2009).

Figura 15 - FTIR para cápsulas e fibras.



O pico em 3375 cm^{-1} é referente ao agrupamento hidroxila e 2921 cm^{-1} a agrupamentos CH. O pico em 1736 cm^{-1} é atribuída à grupo acetil e grupos de éster urónico de hemicelulose ou pode ser da ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumárilico de lignina (SAIN & PANTHAPULAKKAL, 2006). O pico de 1654 cm^{-1} pode ser atribuída a moléculas de águas adsorvida e em 1512 cm^{-1} pode ser o estiramento das ligações C = C do anel aromático da estrutura da lignina (SUN et al, 2005). O pico de 897 cm^{-1} está associado as ligações glicosídicas das unidade de glicose da celulose (ALEMDAR & SAIN, 2008). O pico de 1050 cm^{-1} pode ser atribuído as ligações C-O-C do anel piranosídico (MAITI J., 2013).

Portanto os espectros obtidos nesse trabalho correspondem aos perfis reportados na literatura.

6 CONCLUSÃO

Foi possível extrair galactomanana das sementes da *Prosopis juliflora* utilizando apenas métodos simples e álcool etílico como reagente, obtendo bom rendimento de extração.

Também foi possível realizar a extração de galactomanana adicionando o uso de ultrassom ao método descrito acima. Os rendimentos foram inferiores ao esperado, pois se estimava que com a utilização de ultrassom a eficiência da extração fosse melhorada. Sendo assim, alguns problemas na montagem do sistema foram apontados como responsáveis pelo resultado, como o sistema de resfriamento da mistura e a quantidade de massa de pó de cápsulas utilizada.

As análises das caracterizações para galactomanana extraída pelos dois métodos foram comparadas e concluiu-se que as duas apresentavam gráficos com mesmo perfil no FTIR, DSC e TGA, e também valores aproximados de umidade, cinza e cor.

Por fim, foi possível realizar a caracterização lignocelulósica das fibras e cápsulas das vagens de algaroba e compará-las com os valores reportados na.

Portanto, pode-se destacar que o presente trabalho foi realizado com êxito e que o método de extração utilizando ultrassom pode ser APRIMORADO, tornando-se uma técnica promissora para extração de galactomanana.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMDAR, A., & SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1664–1671, 2008.

ANDRADE, C.t et al. Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum.

International Journal Of Biological Macromolecules, [s.l.], v. 26, n. 2-3, p.181-185, nov. 1999. Elsevier BV.

AZERO, Edwin G.; ANDRADE, Cristina T.. Testing procedures for galactomannan purification. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 21, n. 5, p.551-556, jan. 2002. Elsevier BV.

BRANDON, Katrina et al. Conservação brasileira: desafios e oportunidades. **Megadiversidade**, Belo Horizonte, v. 1, n. 1, p.7-13, jul. 2005.

CERQUEIRA, Miguel A. et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 83, n. 1, p.179-185, jan. 2011. Elsevier BV.

CHAIRES-MARTÍNEZ et al., 2008 L. Chaires-Martínez, J.A. Salazar-Montoya, E.G. Ramos-Ramírez. Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). **European Food Research and Technology**, 227 (6) (2008), pp. 1669–1676.

CUNHA, Pablyana Leila R. da; PAULA, Regina Célia M. de; FEITOSA, Judith P. A.. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Quím. Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.649-660, 2009. FapUNIFESP.

DA LUZ, LUIZA PLACIDINA. **Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos**. 1998. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DEA, Iain C.m.; MORRISON, Anthony. Chemistry and Interactions of Seed Galactomannans. **Advances In Carbohydrate Chemistry And Biochemistry**, [s.l.], p.241-312, 1975. Elsevier BV.

DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 107, p.323-331, maio 2014. Elsevier BV.

GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar. Lignins: Major Sources, Structure and Properties. **Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources**, [s.l.], p.201-224, 2008. Elsevier.

HEINZE, Thomas; PETZOLD, Katrin. Cellulose Chemistry: Novel Products and Synthesis Paths. **Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources**, [s.l.], p.343-368, 2008. Elsevier.

HUAMANÍ MELÉNDEZ, Víctor Justiniano. Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*). 2012.

KORN, Mauro; PEREIRA, M. G.; BORGES, S. S. Algumas aplicações analíticas dos ultrassons. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 96, p. 51-6, 2005.

LI, Rongji et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 76, n. 1, p.94-99, mar. 2009. Elsevier BV.

LICKISS, Paul D.. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. **Journal Of Organometallic Chemistry**, [s.l.], v. 375, n. 2, p.57-58, out. 1989. Elsevier BV.

LÓPEZ-FRANCO, Y.I. et al. Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.656-660, mar. 2013. Elsevier BV.

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.

MARTÍNEZ-ÁVILA, G.c.g. et al. Macromolecular and functional properties of galactomannan from mesquite seed (*Prosopis glandulosa*). **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 102, p.928-931, fev. 2014. Elsevier BV.

MOHTAR, S.s. et al. Extraction and characterization of lignin from oil palm biomass via ionic liquid dissolution and non-toxic aluminium potassium sulfate dodecahydrate precipitation processes. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 192, p.212-218, set. 2015. Elsevier BV.

NASCIMENTO, Clóvis Eduardo de Souza. The introduced tree *Prosopis juliflora* is a serious threat to native species of the Brazilian Caatinga vegetation. **Science Of The Total Environment**, Petrolina, v. 481, n. 14, p.108-113, maio 2014.

NASCIMENTO, Rafael Morais do. **Utilização da algaroba (*prosopis juliflora*) como plataforma para a obtenção de bionanocompósito**. 2014. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NOVO-UZAL, Esther et al. Evolutionary History of Lignins. **Lignins - Biosynthesis, Biodegradation And Bioengineering**, [s.l.], p.309-350, 2012. Elsevier BV.

RADÜNZ, MARJANA, et al. Efeito da concentração de amido de pinhão nativo e oxidado na elaboração de filmes biodegradáveis. **Congresso de iniciação científica da Universidade de Pelotas**. 2014.

RIBASKI, Jorge. **Algaroba (*Prosopis juliflora*):** Arvore de uso múltiplo para a região semiárida brasileira. Paraná: Colombo, 2009.

SAIN, M., & PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 1–8, 2006.

- SALVALAGGIO, Marina de Oliveira et al. Influence of the extraction time on macromolecular parameters of galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 116, p.200-206, fev. 2015. Elsevier BV.
- SANTANA, Fernanda Alves et al. Avaliação da cor dos frutos de diferentes genótipos de bananeiras por colorímetro digital. Site: www.embrapa.br Acesso: 10/06/2015.
- SECOUARD, Sébastien; GRISEL, Michel; MALHIAC, Catherine. Flavour release study as a way to explain xanthan–galactomannan interactions. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 21, n. 8, p.1237-1244, dez. 2007. Elsevier BV.
- SILVA, C. G. M. et. Al. Caracterização físico-química e microbiológica de farinha de algaroba (Prosopis Julífera (Sw.) D.C). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 04, p. 733- 736, 2007.
- SILVA, Suely Alves da. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, Recife, v. 24, n. 4, p.460-464, dez. 2001.
- SOUZA, Clayton F. de et al. Caesalpinia ferrea var. ferrea seeds as a new source of partially substituted galactomannan. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 82, n. 3, p.641-647, out. 2010. Elsevier BV.
- SPIGNO, Giorgia; TRAMELLI, Lorenza; FAVERI, Dante Marco de. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 81, n. 1, p.200-208, jul. 2007. Elsevier BV.
- SUN, X. F., Xu, F., Sun, R. C., Fowler, P., & Baird, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 97–106, 2005.

VENDRUSCOLO, Cristina W. et al. Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 76, n. 1, p.86-93, mar. 2009. Elsevier BV.

ZOHURIAAN, M.j; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 23, n. 5, p.575-579, ago. 2004. Elsevier BV.