



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS FERREIRA DE MORAIS SILVA

**CARACTERIZAÇÃO E DESPOLIMERIZAÇÃO ULTRASSÔNICA DE
GALACTOMANANA DE SEMENTES DE FAVA D'ANTA (*DIMORPHANDRA
GARDNERIANA*) DO PIAUÍ**

FORTALEZA

2024

MATHEUS FERREIRA DE MORAIS SILVA

CARACTERIZAÇÃO E DESPOLIMERIZAÇÃO ULTRASSÔNICA DE
GALACTOMANANA DE SEMENTES DE FAVA D'ANTA (*DIMORPHANDRA*
GARDNERIANA) DO PIAUÍ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S581c Silva, Matheus Ferreira de Moraes.
Caracterização e despolimerização ultrassônica de galactomanana de sementes de fava d'anta (*dimorphandra gardneriana*) do Piauí. / Matheus Ferreira de Moraes Silva. – 2024.
60 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha.
1. Fava D'anta. 2. Caracterização. 3. Galactomananas. 4. Estudo Cinético. 5. Sonicação. I. Título.
CDD 540
-

MATHEUS FERREIRA DE MORAIS SILVA

CARACTERIZAÇÃO E DESPOLIMERIZAÇÃO ULTRASSÔNICA DE
GALACTOMANANA DE SEMENTES DE FAVA D'ANTA (*DIMORPHANDRA*
GARDNERIANA) DO PIAUÍ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 24/01/2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A ciência.

Aos meus pais, Francisca Ferreira e Damião da
Silva,

A minha avó, Francisca de Morais.

A toda a minha família.

Ao meu amor Lucas Américo.

AGRADECIMENTOS

À Funcap, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio

A Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha, pela orientação, conselhos e conversar em momentos que mais precisei.

A meu pai, Damião Rufino da Silva, e principalmente minha mãe, Francisca Ferreira de Moraes Silva, por sempre acreditar em meu potencial, em momento em que eu mesmo o ponho em dúvida.

A meu namorado, Lucas Américo Souza, pelas conversas e suporte emocional nos momentos em que mais precisei.

Aos colegas Irisvan Ribeiro, Nádia Pitombeira, Matheus Xavier e Venícios Gonçalves, por todo o auxílio com as caracterizações necessárias a produção deste trabalho

Aos colegas do Laboratório de polímeros, pelas conversas, momentos de descontração e toda ajuda durante minha pesquisa.

À Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Às professoras do grupo de pesquisa, Jeanny Maciel, Regina de Paula e Judith Feitosa pelas valorosas contribuições para meu trabalho de dissertação por ocasião das reuniões do grupo.

Aos professores participantes da banca examinadora Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro e Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Cenaurem pelas análises de ressonância magnética nuclear necessárias a construção de meu trabalho de dissertação.

“A ignorância gera mais confiança do que o conhecimento: são os que sabem pouco, e não os que sabem muito, que afirmam positivamente que esse ou aquele problema nunca pode ser resolvido pela ciência.”
(CHARLES DARWIN, 1871, p. 3).

RESUMO

Galactomananas são polissacarídeos de reserva, presentes nas sementes de leguminosas, sendo compostas por uma cadeia principal formada por unidade D-manopirranose (M), unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), substituídas em α (1 \rightarrow 6), por unidades simples de D-galactopirranose (G). A despolimerização destes polissacarídeos resulta em derivados de massas molares menores que podem ter suas aplicações ampliadas. O objetivo desse trabalho é caracterizar a galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*) coletadas no Piauí e realizar a despolimerização ultrassônica desta galactomanana, para futuras aplicações como agente gastroprotetor. A galactomanana foi extraída de vagens de Fava D'anta, com um rendimento de 26,5 %, comparável ao de sementes coletadas no Ceará. A goma obtida, apresentou uma massa molar de pico (M_{pk}) de $4,18 \times 10^6$ g/mol e razão M/G de 1,72:1. As caracterizações demonstraram grande similaridade entre as galactomananas, tanto na parte estrutural quanto no aspecto reológico e comportamento termogravimétrico, com pequenas diferenças provavelmente devido às variações dos locais onde ambas as amostras foram coletadas e idade das plantas das quais foram colhidas. Este estudo mostra que foi possível reduzir a massa molar da galactomanana extraída por degradação ultrassônica e a influência de diferentes parâmetros (temperatura e potência) na eficiência da depolimerização. Os estudos evidenciaram que o processo de despolimerização, acompanhado por massa molar de pico, ocorre por meio de uma cinética de segunda ordem. Teste realizado para o modelo, a partir da despolimerização de solução de goma guar 1 % (m/v) durante 3 horas de sonicação, demonstrou sua eficiência para descrever processos de despolimerização para uma faixa maior de tempo e concentração mais elevada. Portanto, este demonstrou-se um modelo adequado para a cinética de despolimerização ultrassônica da galactomanana das fontes estudada.

Palavras-chave: fava d'anta; caracterização; galactomananas; estudo cinético; sonicação

ABSTRACT

Galactomannans are reserve polysaccharides found in legume seeds, composed of a main chain of D-mannopyranose (M) units linked by β (1 \rightarrow 4) glycosidic bonds, substituted at α (1 \rightarrow 6) by simple units of D-galactopyranose (G). The depolymerization of these polysaccharides results in derivatives with lower molar masses that can have expanded applications. The objective of this work is to characterize galactomannan extracted from Fava D'anta seeds (*Dimorphandra gardneriana*) collected in Piauí and to perform ultrasonic depolymerization of this galactomannan for future applications as a gastroprotective agent. The galactomannan was extracted from Fava D'anta pods with a yield of 26.5%, comparable to seeds collected in Ceará. The obtained gum showed a peak molar mass (M_{pk}) of 4.18×10^6 g/mol and a M/G ratio of 1.72:1. Characterizations demonstrated significant similarity between galactomannans, both in structural aspects and in rheological and thermogravimetric behavior, with minor differences likely due to variations in the collection locations and the age of the plants from which both samples were harvested. This study shows that it was possible to reduce the molar mass of the extracted galactomannan through ultrasonic degradation, and the influence of different parameters (temperature and power) on depolymerization efficiency. The studies revealed that the depolymerization process, accompanied by peak molar mass, follows a second-order kinetics. Tests conducted on the model, based on the depolymerization of a 1% (w/v) guar gum solution during 3 hours of sonication, demonstrated its effectiveness in describing depolymerization processes for a longer time range and higher concentration. Therefore, it proved to be a suitable model for the ultrasonic depolymerization kinetics of galactomannan from the studied sources.

Keywords: Fava D'anta; characterization; galactomannans; kinetic study; sonication

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | – Estrutura de uma galactomanana com razão manose/galactose de 3.0..... | 16 |
| Figura 2 | – Representação esquemática do mecanismo de geração de bolhas de cavitação..... | 22 |
| Figura 3 | – Fotografia da vagem e sementes de Fava D’anta (<i>Dimorphandra Gardneriana</i>) coletadas no Piauí..... | 28 |
| Figura 4 | – Espectro de FT-IR para a amostra de galactomanana FPI..... | 36 |
| Figura 5 | – Cromatograma da solução aquosa da galactomanana FPI..... | 38 |
| Figura 6 | – Variação da viscosidade com taxa de cisalhamento da amostra de FPI..... | 39 |
| Figura 7 | – Curva termogravimétrica da amostra de goma de FPI a 10 °C/min em ar sintético..... | 40 |
| Figura 8 | – Espectro de RMN ¹ H para FPI a 70 °C em D ₂ O..... | 42 |
| Figura 9 | – Cromatograma das alíquotas da galactomanana despolimerizadas nas potências de 20, 40 e 60 W, retiradas em intervalos de 15 min..... | 43 |
| Figura 10 | – Massas molares de pico para as alíquotas das despolimerizações em diferentes potências..... | 45 |
| Figura 11 | – Gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizadas nas potências de 20, 40 e 60 W..... | 46 |
| Figura 12 | – Cromatograma das alíquotas de degradações a 20, 40, 60 e 80 °C..... | 47 |
| Figura 13 | – Massas molares de pico para as alíquotas das despolimerizações em diferentes temperaturas..... | 48 |
| Figura 14 | – Gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizadas nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, e de cinética de ordem zero para 80 °C | 50 |
| Figura 15 | – Cromatograma das alíquotas coletadas a cada 30 min para a despolimerização ultrassônica da solução 1 % (m/v) de goma guar..... | 51 |

Figura 16 – Massas molares de pico para as alíquotas da despolimerização da galactomanana da goma gua na concentração de 1 % (m/v)..... 52

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Delineamento experimental para degradação ultrassônica..... | 32 |
| Tabela 2 – Atribuições para as frequências de absorção apresentados no espectro de FT-IR da FPI (CERQUEIRA <i>et al.</i> , 2011; GOMES, 2020a; LI <i>et al.</i> , 2020) | 37 |
| Tabela 3 – Parâmetros de estabilidade térmica da amostra de FPI..... | 41 |
| Tabela 4 – Constantes cinética de velocidade em diferentes potências e ordens na concentração de 0,3 % (massa/volume) e temperatura de 20 °C..... | 45 |
| Tabela 5 – Constantes cinética de velocidade das degradações em diferentes temperaturas e ordens na concentração de 0,3 % (massa/volume) e potência de 20 W..... | 50 |
| Tabela 6 – Constantes cinética de velocidade da degradação da galactomanana de goma guar na concentração de 1,0 % (m/v), temperatura de 20 °C e potência de 20 W..... | 52 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|-----------------------------------|
| FPI | Fava D'anta Piauí |
| FPID | Fava D'anta Piauí Despolimerizada |
| GPC | Gel Permeation Chromatography |
| M/G | Razão manose/galactose |
| Rpm | Rotações por minuto |
| M _{pk} | Massa molar de pico |
| MM | Massa molar |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------|-------------------|
| % | Porcentagem |
| + | Soma |
| - | Subtração |
| x | Multiplicação |
| \ln | Logaritmo natural |
| log | Logaritmo |
| = | Igualdade |
| α | Alfa |
| β | Beta |
| W | Watts |
| °C | Graus celsius |
| kHz | Quilohertz |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | Galactomanana da Fava D'anta (<i>Dimorphandra gardneriana</i>) | 15 |
| 1.2 | Despolimerização de polissacarídeos | 19 |
| 1.2.1 | <i>Enzimática</i> | 19 |
| 1.2.2 | <i>Micro-ondas</i> | 20 |
| 1.2.3 | <i>Ultrassom</i> | 20 |
| 1.3 | Ultrassom e despolimerização | 21 |
| 1.3.1 | <i>Efeito da potência</i> | 23 |
| 1.3.2 | <i>Efeito da temperatura</i> | 24 |
| 2 | OBJETIVOS | 26 |
| 2.1 | Objetivo geral | 26 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 26 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 3.1 | Materiais | 27 |
| 3.2 | Extração da galactomanana da Fava D'anta de sementes coletadas no Piauí | 27 |
| 3.3 | Caracterização da galactomanana isolada | 28 |
| 3.3.1 | <i>Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (FTIR)</i> | 29 |
| 3.3.2 | <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> | 29 |
| 3.3.3 | <i>Estimativa da distribuição de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i> | 29 |
| 3.3.4 | <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> | 30 |
| 3.3.5 | <i>Reologia de fluxo</i> | 30 |
| 3.4 | Degradação pelo método ultrassônico | 30 |
| 3.4.1 | <i>Determinação dos parâmetros a serem estudados</i> | 31 |
| 3.4.2 | <i>Delineamento experimental para estudo cinético da degradação ultrassônica</i> | 32 |
| 3.4.3 | <i>Estimativa da distribuição de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) das amostras despolimerizadas</i> | 33 |
| 3.4.4 | <i>Modelo cinético de degradação</i> | 33 |
| 3.4.5 | <i>Teste do modelo para soluções de galactomanana de goma guar</i> | 34 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 4.1 | Caracterização da galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta do Piauí (FPI) | 35 |
| 4.1.1 | <i>Rendimento</i> | 35 |
| 4.1.2 | <i>Caracterização por FT-IR</i> | 35 |
| 4.1.3 | <i>Estimativa de massa molar de pico</i> | 37 |
| 4.1.4 | <i>Reologia de fluxo</i> | 38 |
| 4.1.5 | <i>Análise termogravimétrica (TG)</i> | 40 |
| 4.1.6 | <i>Ressonância magnética nuclear ^1H (RMN-^1H)</i> | 41 |
| 4.2 | Estudo cinético de despolimerização | 43 |
| 4.2.1 | <i>Estudo da variação da potência</i> | 43 |
| 4.2.2 | <i>Estudo da degradação em diferentes temperaturas</i> | 46 |
| 4.2.3 | <i>Teste do modelo para despolimerização da galactomanana da goma guar</i> | 51 |
| 5 | CONCLUSÃO | 54 |
| | REFERÊNCIAS | 55 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Galactomanana da Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*)

Polissacarídeos, bem como as proteínas e os polinucleotídeos, são macromoléculas fundamentais para a existência da vida, sendo frequentemente encontradas em plantas, microrganismos (como fungos e bactérias), algas e animais. Os polissacarídeos podem ser divididos em polissacarídeos de reserva e polissacarídeos estruturais e desempenham diversos papéis, dentre os quais podem ser citados: comunicação intercelular, adesão celular e no reconhecimento molecular dentro do sistema imunológico. (LÉA, 2011; CUNHA, 2009)

Um exemplo de polissacarídeos proveniente de fontes vegetais e animais são as gomas naturais. Constituídas por múltiplas unidades de açúcares (monossacarídeos) que se ligam covalentemente, através de ligações denominadas glicosídicas, o que possibilita a formação de uma diversidade de estruturas, tanto lineares quanto ramificadas. Podem ser categorizadas em diversos grupos, a depender de sua origem, tais como gomas de exsudato vegetal, gomas de sementes, gomas microbianas, gomas de origem animal e gomas de algas marinhas (PAULA *et al.*, 2018).

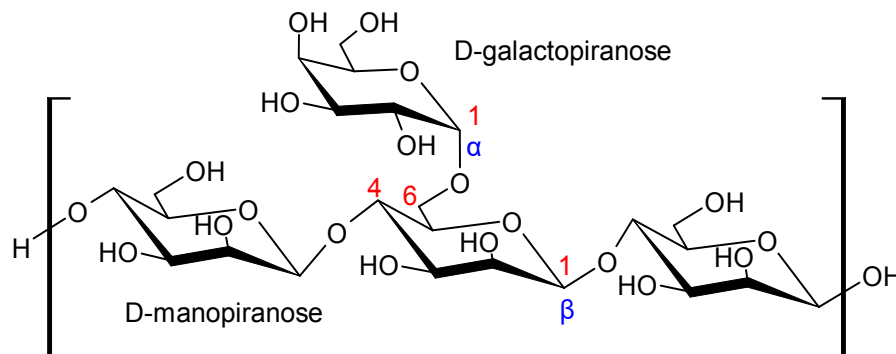
Devido as propriedades de espessamento, dispersão e estabilização, as gomas naturais têm relevância nas indústrias alimentícias e não alimentícias (LÓPEZ-FRANCO *et al.*, 2013; CERQUEIRA *et al.*, 2011). Com aplicação em diversas áreas, como alimentos, adesivos, cosméticos e setores biomédicos, vem ganhando maior destaque por ser uma alternativa sustentável, diante dos riscos associados às opções sintéticas. Os setores de alimentos e farmacêutico são os principais usuários dessas gomas, devido as suas características de biocompatibilidade, propriedades físico-químicas variadas, disponibilidade, degradabilidade e custo acessível (THOMBARE *et al.*, 2023).

Certos polissacarídeos bioativos isolados de gomas naturais têm virado foco de pesquisas nas áreas de bioquímica e farmacologia. Em particular, as galactomananas tem demonstrado possuir um amplo espectro de aplicações inovadores e de valor comercial. Representando o segundo maior grupo de polissacarídeos de reserva, as galactomananas são considerados polissacarídeos de armazenamento presentes no endosperma de sementes de várias famílias botânicas, a maioria da ordem Fabales, das quais podem ser citadas Mimosaceae, Caesalpiniaceae e Fabaceae, e em menores quantidades em espécies das famílias Palmae, Annonaceae, Convolvulaceae e Loganiaceae (PAULA *et al.*, 2018).

Atualmente no Brasil diversas plantas, fontes de galactomananas, são cultivadas, como exemplo, podemos citar a algaroba (*Prosopis juliflora*) e o flamboyant (*Delonix regia*). As galactomananas destas espécies diferem entre si na proporção manose/galactose (M/G) presente na estrutura, uma característica que afeta suas propriedades físico-químicas, como a solubilidade (COSTA; PALERMO; MANSUR, 2019). Das plantas pertencentes a família Fabaceae, também conhecida como Leguminosae, podemos citar a *Dimorphandra gardneriana* e *Dimorphandra mollis* (BRESOLIN, LÉA, MARI, 2011).

As galactomananas, como mostrado na Figura 1, são caracterizadas por uma cadeia linear de unidades de β -D-manopirranose (1 \rightarrow 4) ligadas a unidades α -D-galactopirranose (1 \rightarrow 6) aleatoriamente, com a proporção M:G podendo variar, dependendo da fonte vegetal. A razão M:G têm um impacto significativo na solubilidade desses biopolímeros, já que a maior presença unidades de α -D-galactopiranosil nas ramificações laterais contribui para o aumento da solubilidade do polissacarídeo (LI *et al.*, 2020; CUNHA, DE PAULA, FEITOSA, 2009b).

Figura 1 – Estrutura de uma galactomanana com razão manose/galactose de 3.0.



Fonte: elaborado pelo autor.

A galactomananas diferenciam entre si principalmente através da proporção manose/galactose do polissacarídeo, alterando em grande magnitude propriedades físico-químicas das moléculas (PRAJAPATI *et al.*, 2013). Quatro das galactomananas mais utilizadas para aplicações industriais atualmente são a goma de alfarroba (*Cetaronia siliqua*, M/G 4,0), goma de tara (*Caesalpinia spinose*, M/G 3.0), goma de semente de feno-grego (*Trigonella foenum-graecum L.*, M/G 1.0) e goma de guar (*Cyamopsis tetragonoloba*, M/G 2.0), sendo está última amplamente estudada e aplicada em processos industriais (YADAV & MAITI, 2020).

A goma de alfarroba, ou goma Locust Bean, é extraída de sementes da árvore alfarrobeira (*Cetaronia siliqua*). Dentre todas as gomas, a alfarroba é a que possui o menor teor de galactose, cerca de 20%, devido a isso apresenta uma elevada viscosidade mesmo em

soluções de baixa concentração e menor solubilidade. A goma de alfarroba é amplamente reconhecida por suas aplicações biofarmacêuticas, principalmente devido à sua capacidade de gelificação e às sinergias que estabelece com outros polissacarídeos. Seu uso mais comum ocorre na formulação de sistemas de administração oral, que incluem comprimidos, hidrogéis e sistemas multiparticulados (BARAK & MUDGIL, 2014).

A goma tara, também conhecida como alfarroba peruana, é extraída do endosperma de sementes da árvore de tara (*Caesalpinia spinose*), uma planta que tem como característica seu rápido crescimento, o que resulta no barateamento da goma tara quando comparada a goma de alfarroba e guar (WU, DING, JIA & HE, 2015). Apresenta maior solubilidade que a goma de alfarroba e maior capacidade de espessamento e estabilidade ao congelamento e descongelamento (PRAJAPATI *et al.*, 2013).

A goma de semente de feno-grego, isolada de sementes de feno-grego (*Trigonella foenum-graecum L.*), é utilizada tanto em medicina tradicional quanto como tempero. É a mais solúvel dentre as gomas isoladas de sementes devido a sua proporção M/G mais baixa (1.0), o que torna possível sua solubilização em água fria. Sua elevada solubilidade, além de maior estabilidade a processos de congelamento/descongelamento e não formação de gel, a torna frequentemente a goma preferida para aplicações industriais (SALARBASHI, BAZELI, & FAHMIDEH-RAD, 2019).

Obtida através de sementes da planta *Cyamopsis tetragonoloba*, nativa da Índia e cultivada no Paquistão, a goma guar é insolúvel em solventes pouco polares, apresenta elevada solubilidade tanto em água quente quanto fria, formando soluções viscosas. Devido a sua elevada solubilidade, a goma guar é a goma com maior amplitude de aplicações comerciais. Aplicações como agente aglutinante, agente de liberação controlada em hidrogéis, filmes biodegradáveis, fármacos e nanocompósitos são alguns dos empregos industriais de goma guar modificada e não modificada (PRAJAPATI *et al.*, 2013).

Galactomananas com elevada massa molar são amplamente empregadas na indústria devido a suas propriedades funcionais como aglutinante, emulsificante, estabilizante, espessante, substituto de gordura, dentre outras. Além de benefícios para a saúde como a redução do açúcar no sangue, prevenção de constipação, regulação dos níveis de insulina, melhoria das bactérias intestinais, diminuição do colesterol, e a prevenção de condições como câncer, diabetes e obesidade. Algumas características dessa classe de moléculas, como estabilidade térmica, resistência a mudanças de pH e adição de íons a solução, facilitam sua implementação a processos industriais (KIAN-POUR *et al.*, 2023).

No entanto para algumas aplicações, a elevada massa molar das galactomananas pode tornar-se um empecilho para a aplicação. Por esse motivo, processos de diminuição da massa molar são realizados por diversos métodos, alterando as propriedades reológicas das galactomananas e ampliando sua gama de aplicações industriais (PRAJAPAT & GOGATE, 2015b).

A planta da fava danta (*Dimorphandra gardneriana* T. e *Dimorphandra mollis* Benth) é uma espécie nativa usada pelas indústrias farmacêuticas, para extração de rutina, um flavonóide essencial para produção de medicamentos contra doenças circulatórias (ALMEIDA *et al.*, 1998). Outra substância extraída dessa planta é a quercetina, que apresenta poder antioxidante e auxilia no combate aos radicais livres (FILHO *et al.*, 2001).

Conhecidas como faveira ou fava d'anta, as árvores *Dimorphandra gardneriana* e *Dimorphandra mollis* são comumente encontradas no ecossistema do cerrado brasileiro. *D. mollis* pode ser encontrada em Minas Gerais, São Paulo e Goiás, já *D. gardneriana* cresce na Bahia, Serra do Araripe (Ceará), Maranhão, Piauí, Pará, Goiás e Mato Grosso. Ambas são relevantes comercialmente, fornecendo flavonoides para aplicação na indústria farmacêutica. Amplamente distribuída no cerrado brasileiro, especialmente na Serra do Araripe (Ceará), a *D. gardneriana* tem seus frutos explorados para extração de rutina e quercetina, dois bioflavonoides com atividades farmacológicas amplamente estudadas (MEDEIROS, RIBEIRO-SILVA, SCARIOT, 2012; Flora Brasiliensis, 2023; COSTA & LANDIM, 2012).

Cunha *et al* (2009) estudou as similaridades entre a galactomanana extraída de sementes de Fava Danta, coletadas na Chapada do Araripe no Ceará com a goma guar Na região Nordeste, a Fava Danta já é explorada para extração de rutina, sendo assim, os autores propuseram o uso das sementes, descartadas no processo de extração da rutina, para a extração da galactomanana, agregando valor ao processo.

O estudo citado obteve uma massa molar de pico de $4,2 \times 10^6$ g/mol e uma razão M/G de 1.84, valores similares aos obtidos para caracterizações Goma Guar realizados pela mesma autora em estudos anteriores, $4,5 \times 10^6$ g/mol e M/G de 1.6-1.8 (CUNHA, PAULA & FEITOSA, 2007; CUNHA *et al.* 2005). O padrão de substituição de manose na galactomanana de *Dimorphandra Gardneriana* foi observado através de ^1H - ^{13}C HSQC e o estudo constatou grandes similaridades estruturais entre as duas galactomananas comparadas.

Os autores concluem que o rendimento obtido para a extração de galactomanana de sementes de Fava Danta é comparável ao da extração de diferentes fontes brasileira e até mesmo da Goma Guar, extraída da *Cyamopsis tetragonoloba*, além de uma razão M/G mais próxima ao da Goma Guar que outras fontes nacionais de galactomananas. A menor quantidade de

impurezas, constatada no estudo, e a maior viscosidade da solução, com razões M/G semelhantes, indicam que a galactomanana de Fava Danta oferece uma excelente alternativa à Goma de Guar quando se faz necessária uma galactomanana mais pura e uma solução mais viscosa.

Em outros estudos, essa galactomanana apresentou propriedades reológicas em soluções tamponadas, de forma que suas formulações foram propostas para aplicação como dispositivo viscoscirúrgico oftálmico (OVDs) utilizado em cirurgias de catarata (PIRES et al., 2010). No trabalho de Neto et al. (2014) sobre sulfatação da galactomanana da fava danta, não foi evidenciada citotoxicidade significativa, para a galactomanana sem modificação química.

1.2 Despolimerização de polissacarídeos

Como salientando anteriormente, polissacarídeos possuem uma ampla gama de aplicações industriais, devido a isso diversas modificações químicas e/ou físicas podem ser aplicadas buscando otimizar e ampliar ainda mais as possibilidades de aplicações. Alguns dos objetivos desses tratamentos são a melhoria/alteração da solubilidade, modificação de propriedades reológicas e funcionalidades da goma, como estabilidade e hidrofiliabilidade (LAVAZZA *et al.*, 2011; SAVITHA PRASHANTH *et al.*, 2006).

Diversos métodos têm sido estudados para degradação de polissacarídeos, englobando abordagens químicas, térmicas e físicas. Destas, as vias químicas/enzimáticas são amplamente aplicadas em processos de degradação, porém os métodos físicos, nomeadamente ultrassonicação e micro-ondas, tem ganhado espaço nestes tratamentos devido as suas vantagens, como facilidade de implementação e sustentabilidade, por exemplo devido a não geração de resíduos. A redução da massa molar/tamanho dos polissacarídeos para faixas específicas são geralmente os objetivos destes tratamentos, processo também nomeado de despolimerização (CUI & ZHU, 2021; PRAJAPAT & GOGATE, 2015b).

1.2.1 Enzimática

A abordagem enzimática pode servir como alternativa ou complemento a métodos químicos tradicionais. Dentre as vantagens das degradações, as especificidades das reações e o controle cinético preciso da degradação, características de processos enzimáticos, que possibilitam a criação de polissacarídeos com modificações específicas em sua estrutura, é a mais explorada. A degradação enzimática de polissacarídeos ocorre por meio de hidrólise

estereoespecífica, tornando este um método avançado para regulação da massa molar das macromoléculas. (LAVAZZA *et al.*, 2011; RODRIGUES-CANTO *et al.*, 2019).

As enzimas utilizadas na hidrólise de galactomananas são a endo-1,4- β -manase e a celulase. As ligações β -1,4 endo e exo na estrutura central de D-manose nas galactomananas, assim como a ligação α -1,6 que conecta a unidade de manose às ligações das cadeias laterais de galactose, são os principais alvos de reações enzimáticas de hidrólise (SANTOS & GARCIA-ROJAS, 2021).

Esses processos bioquímicos possuem como vantagem, a natureza sustentável de sua aplicação. No entanto, o grau de despolimerização mais modesta e a limitação à degradação de polissacarídeos específicos, além do alto custo de investimento necessário para essa abordagem, limitam a sua aplicação (PRAJAPAT & GOGATE, 2015a).

1.2.2 Micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda (λ) que variam de 1 mm a 1 m. As micro-ondas possuem a capacidade de promover a quebra de moléculas de polissacarídeos, promovendo a redução de sua massa molar. Esse processo de degradação ocorre por meio da interação entre o campo eletromagnético e as ligações químicas da molécula. Dentre as vantagens desta metodologia de despolimerização, está o fato de ser uma tecnologia ambientalmente sustentável, além de tempos reacionais mais curtos e maiores rendimentos (SANTOS & GARCIA-ROJAS, 2021).

Prajapat e Gogate (2015c) estudaram o impacto de micro-ondas na despolimerização de galactomanana de goma guar (GG), em conjunto com persulfato de potássio (KPS) como iniciador, com e sem o auxílio de ultrassom. Os pesquisadores concluíram que, apesar de a abordagem mais eficaz envolvesse a combinação de ultrassom e KPS, os resultados obtidos por meio do método das micro-ondas foram promissores.

1.2.3 Ultrassom

A sonoquímica tem ganhado destaque nos últimos anos, devido principalmente a ampla variedade de aplicações industriais. Uma das consequências positivas da utilização da ultrassonicação em processos químicos reside no fato desta exercer impacto significativo nas reações, elevando a reatividade dos reagentes em processos químicos (KUMAR *et al.*, 2022).

A aplicação de sonicação às soluções de polissacarídeos, resulta em uma redução permanente da viscosidade intrínseca, quebrando a molécula sem introduzir quaisquer modificações a natureza química do biopolímero. Se comparada a outras técnicas, como a degradação química, enzimática e térmica, a despolimerização ultrassônica destaca-se por sua rapidez e característica quebra da molécula no ponto central da cadeia polimérica (Li et al., 2016; PRAJAPAT & GOGATE, 2015b).

1.3 Ultrassom e despolimerização

A despolimerização de polímeros pode ser realizada por meio de dois caminhos distintos, o físico e o químico/biológico, que empregam reações químicas e/ou enzimas. Porém as abordagens químicas e biológicas possuem algumas desvantagens se comparadas aos métodos físicos de degradação. O uso de grandes volumes de solventes orgânicos ou reações em meio ácido e a necessidade de processos de separação e purificação dos métodos químicos, o tempo demasiado longo e ao custo elevado dos métodos biológicos, embora sejam eficazes, demonstram a maior viabilidade econômica, ambiental e de execução dos métodos físicos de despolimerização (KIAN-POUR *et al.*, 2023).

Um outro ponto positivo do emprego de métodos físicos reside na segurança e simplicidade de sua aplicação, o que tem aumentado o interesse da indústria de alimentos e farmacêutica. O fato de não requerer e não gerar a formação de produtos químicos indesejados, portanto não gerar resíduos que possam contaminar o produto, caracteriza esta como uma técnica de despolimerização sustentável e condizentes com os pressupostos da química verde (DU, JEEPIPALI, XU, 2022; DE CARVALHO, GARCIA-ROJAS, SOARES, 2023).

O mecanismo proposto para a despolimerização ultrassônica de polissacarídeos, e defendido amplamente na literatura, ocorre por meio da indução de cavitações e formação de microbolhas. Como consequência física deste fato, à produção de forças de cisalhamento, acompanhada do aumento pontual de temperatura e pressão, no decorrer do colapso das microbolhas geradas no processo de ultrassonicação, resulta na despolimerização do polissacarídeo.

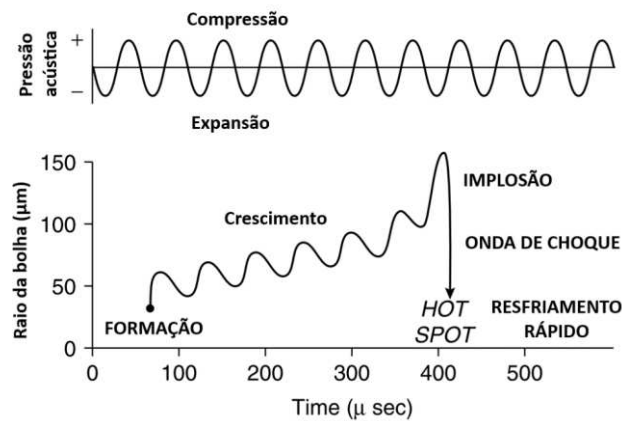
A Figura 2 (Adaptada de GOGATE, MUJUNDAR, PANDIT, 2003) ilustra o processo de iniciação, crescimento e colapso das microbolhas. A liberação significativa de energia durante o colapso das cavitações pode gerar pontos quentes locais na solução sonicada (*hot spot*), localizados na região de interfase entre o líquido e as cavitações, produzindo radicais

livres (DU, JEEPIPALLI, XU, 2022; GOGATE & PRAJAPAT, 2015; CHEN, TSENG, TSAIH, 2004).

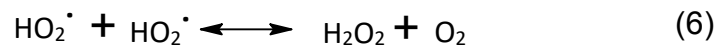
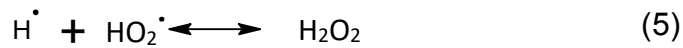
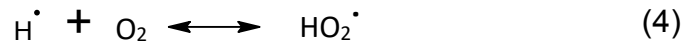
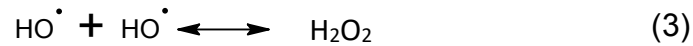
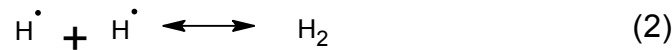
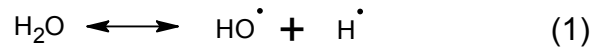
A despolimerização por meio da geração de cavitações em ultrassonicação engloba dois possíveis mecanismos: a degradação mecânica, pelo colapso das bolhas de cavitação, e a degradação química, causada por reações com radicais livres de hidroxila, em solução aquosa, gerados pelas cavitações. Segundo Farahnaky, Majzoobi, Wang (2020), apesar de possíveis decomposições térmicas e/ou químicas, a despolimerização ultrassônica parece seguir padrões não aleatórios, com quebras ocorrendo preferencialmente no centro da molécula e com degradações mais rápidas para moléculas maiores.

Segundo Gogate e Prajapat (2015), a sonicação de soluções aquosas pode gerar radicais livres, que iniciam a despolimerização produzindo radicais HO^\bullet e H^\bullet , que na sequência formam peróxido de hidrogênio (H_2O_2), um forte agente oxidante. As reações primárias, que podem ser consideradas iniciadoras de uma sequência de reações radicalares, são expostas a seguir:

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo de geração de bolhas de cavitação.



Fonte: adaptado de Gogate, Mujundar, Pandit (2003).



Gogate e Prajapat (2015), assim como Farahnaky, Majzoobi, Wang (2020), defendem que a clivagem do polímero por meio de processos ultrassônicos não segue um padrão aleatório, ocorrendo preferencialmente no centro da cadeia e dependendo fortemente do tamanho da molécula do polímero estudado. Concluindo que, neste método, moléculas maiores degradam mais facilmente que moléculas menores.

1.3.1 Efeito da potência

A atividade de cavitação, produção de microbolhas na solução, decorre principalmente da potência empregada no processo de sonicação. O aumento da potência, devido a relação entre o raio máximo das microbolhas e a raiz quadrada da potência incidida, resulta em um aumento da quantidade e do tamanho das microbolhas geradas no processo de ultrassonicação (GOGATE & PRAJAPAT, 2015). Porém, o aumento exagerado de microbolhas no meio reacional impede a transmissão das ondas de choque geradas no processo de colapso, diminuindo a eficiência da despolimerização (LI, 2014).

Por consequência, a eficiência do processo de despolimerização ultrassônica aumenta com o aumento da potência incidida sobre a solução degradada, porém a partir de um certo limite o aumento da potência resultará numa diminuição da eficiência do processo.

Tiwari, Muthukumarappan, O'Donnell e Cullen (2010) realizaram um estudo de despolimerização ultrassônica de diferentes polissacarídeos nas potências 3,7, 6,3, 8,1 e 10,1 W/cm² (5 minutos a 25°C), dentre eles a goma guar. Seus resultados evidenciaram uma redução significativa na viscosidade aparente das soluções de polissacarídeos com o aumento da potência incidida sobre a solução.

Prajapat e Gogate (2015b) estudaram o efeito das potências de 40, 70, 100 e 120 W no processo de despolimerização ultrassônica de solução de goma guar. Os resultados do estudo apontaram que em uma potência 120 W o tempo necessário para se obter o mesmo grau de despolimerização é menor que a 40 W, o que pode ser relacionada ao maior número de eventos de cavitações com aumento da potência, elevando as forças de cisalhamento no processo de colapso das microbolhas. Além disso o estudo constatou um aumento da taxa cinética com o aumento da potência de sonicação.

1.3.2 Efeito da temperatura

Segundo Kian-pour *et al.* (2023) em temperaturas mais altas o mecanismo físico de despolimerização é desfavorecido enquanto o químico é favorecido. Gogate e Prajapat (2015) explicam o efeito mecânico decorrente do aumento da temperatura como resultado do aumento da pressão de vapor da água em soluções aquosas, levando a um colapso amortecido das microbolhas preenchidas por vapor de água, diminuindo a energia durante o colapso das microbolhas e por consequência a despolimerização da solução sonicada.

Por outro lado, a diminuição da temperatura, com o aumento da viscosidade, leva a uma melhor transmissão das ondas ultrassônicas no meio reacional, acelerando o processo de despolimerização (PRICE & SMITH, 1993).

A altas temperaturas, Prajapat & Gogate, 2015 explicam que os efeitos químicos de clivagem das ligações químicas, entre as unidades monoméricas dos polissacarídeos, ocorrem devido a energia fornecida por temperaturas mais altas ao qual o meio reacional está sujeito durante o processo de despolimerização ultrassônica. Além disso, os autores constataram que a temperaturas mais altas a constante de taxa cinética da reação entre radicais livres e o polissacarídeo é maior.

Portanto, a despolimerização ultrassônica, no que concerne a condições de temperatura, ocorre através da concorrência entre dois mecanismos distintos e contrários (mecânico e químico), que determinam a eficiência da despolimerização. Devido a isso a temperatura desempenha um papel de grande importância na despolimerização e a temperatura ideal deve ser determinada a depender das condições operacionais (GOGATE & PRAJAPAT, 2015).

Prajapat & Gogate, 2015 estudaram o efeito de diferentes temperaturas (20, 25, 35 e 50 °C) no grau de despolimerização de uma solução aquosa de goma guar numa frequência de 20 kHz. Os autores constataram que a taxa de despolimerização aumentava até uma

temperatura ótima, e para além desta temperatura a taxa de despolimerização diminuía consideravelmente. Aumentando a taxa de despolimerização nas temperaturas 20, 25 e 35, (0,218, 0,218 e 0,220 min⁻¹, respectivamente), e diminuindo em 50 °C para 0,164 min⁻¹.

Santos *et al.* (2022) estudou a despolimerização da solução aquosa de goma tara na frequência de 30 kHz e 240 W de potência nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. Os autores constataram que para esta goma, o aumento da temperatura, até o limite estudado, resultou num aumento da taxa cinética de despolimerização.

Diante da diversidade de aplicações e sua importância tecnológica/comercial, por exemplo o uso de moléculas de galactomanana despolimerizada são empregadas como fibras dietéticas solúveis em alimentos funcionais e produtos nutracêuticos (SHOBHA *et al.*, 2005), bem como das similaridades químicas e físico-química entre a galactomanana oriunda da Goma Guar e da Fava D'anta, neste trabalho busca-se caracterizar e estudar a despolimerização ultrassônica de mais uma fonte de galactomananas regional utilizando-se de estudos de ultrassonicação de Goma Guar como meio de averiguar a eficiência do modelo cinético obtido para a galactomanana isolada na presente pesquisa. Como exposto anteriormente, a despolimerização amplia o leque de possíveis aplicações comerciais para galactomananas. Resolveu-se assim, investigar a cinética da despolimerização ultrassônica da galactomanana estudada nesta pesquisa, já que a sonicação trata-se de uma técnica com produção nula de resíduos, em consonância com os preceitos da química verde, além de relativa facilidade de implementação.

Um outro fato relevante para a presente pesquisa é o fato de polissacarídeos serem citados por atuarem em respostas imunológicas mediante a eventos inflamatórios, ativando ou suprimindo a resposta de células do sistema imune. De mesmo modo, esses são reconhecidos como modificadores exógenos de respostas biológicas e por isso são sugeridos por atuarem como moléculas protetoras do tecido gástrico frente a agentes agressores (PANTOJA, 2015).

Em um estudo experimental que utilizou a associação entre o alginato e quitosana, e o peptídeo de colágeno da tilápia, evidenciou que essa combinação permitiu uma melhora na eficácia do tratamento dos efeitos lesivos causados pelo etanol na mucosa gástrica de animais (LU *et al.*, 2022). Devido a estes fatos, busca-se realizar estudos do efeito gastroprotetor proporcionado pela galactomanana isolada e caracterizada na presente pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar a galactomanana extraídas de sementes de *Dimorphandra gardneriana* coletadas no estado do Piauí e realizar a despolimerização ultrassônica desta galactomanana, para futuras aplicações como agente gastroprotetor.

2.2 Objetivos específicos

- Isolar galactomanana de sementes de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*) coletadas no estado do Piauí;
- Caracterizar as galactomanana de sementes de *Dimorphandra gardneriana*;
- Comparar a galactomanana extraída de Fava D'anta do Piauí com a galactomanana extraída de Fava D'anta do Ceará, já estudada na literatura;
- Reduzir a massa molar destas galactomanana através de despolimerização ultrassônica;
- Realizar estudo cinético da variação de diferentes parâmetros na degradação ultrassônica, como temperatura e potência;
- Realizar estudo cinético de despolimerização da galactomanana de Goma Guar para avaliar a aplicabilidade do modelo cinético proposto;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A galactomanana foi extraída de sementes de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*) oriundas de vagens da planta, coletadas no estado do Piauí, no município de São Miguel da Baixa Grande. São Miguel da Baixa Grande é um município brasileiro do estado do Piauí que se localiza a uma latitude 05°51'52" sul e a uma longitude 42°11'10" oeste, estando a uma altitude de 180 metros.

Para os processos de extração e depolimerização foram utilizados, os seguintes solventes e reagentes: álcool etílico 95% e acetona de grau analítico foram adquiridos da VETEC, NaNO₃ grau analítico adquirido da Dinâmica, D₂O grau analítico adquirido da Sigma-Aldrich, Pululana adquirida da Shodex.

3.2 Extração da galactomanana da Fava D'anta de sementes coletadas no Piauí (*Dimorphandra gardneriana*)

A galactomanana da semente de Fava D'anta foi extraída através do método descrito por Cunha *et al.* (2009) utilizado para a extração de galactomanana de Fava D'anta proveniente do Ceará. A Figura 3 mostra uma vagem, com aproximadamente 13,5 cm, e sementes de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*), com 1 cm em média, coletadas no Piauí.

As sementes foram previamente retiradas das vagens secas ao sol, foram limpas e suas pontas lixadas, para facilitar o intumescimento. Em cada processo de extração e isolamento, pesou-se 10 g de sementes que foram intumescidas em 40 mL de água fervente por 20 minutos sob agitação magnética, seguida de um período de 24 horas à temperatura ambiente sem agitação. As sementes intumescidas foram descascadas manualmente, separando-se o endosperma do tegumento e o embrião.

Para completar o intumescimento, os endospermas separados foram colocados em 100 mL de água sob agitação por 16 horas. Posteriormente, foram adicionados 250 mL de água destilada e após uma rápida agitação, a mistura foi processada em liquidificador. À

solução viscosa obtida adicionou-se mais 250 mL de água e o sistema deixado sob agitação por 2 horas. Logo em seguida, centrifugou-se esta solução por 30 min a 6000 rpm.

Figura 3 – Fotografia da vagem e semente de Fava D’anta (*Dimorphandra gardneriana*) coletadas no Piauí.



Fonte: O autor.

Após a centrifugação separou-se a solução sobrenadante e com o material sedimentado preparou-se uma suspensão, adicionando 75 mL de água destilada sob agitação, a qual foi centrifugada a 6000 rpm por 30 minutos. A solução sobrenadante obtida nesta etapa misturou-se a solução sobrenadante anterior. A galactomanana solúvel no somatório de sobrenadante foi precipitada, lentamente e sob agitação moderada, em álcool etílico comercial 96% na proporção 1:3 (volume de solução de goma/volume de álcool). O precipitado de galactomanas obtido foi recolhido em um funil de placa sinterizada porosidade 3, lavado em álcool etílico e acetona P.A., sendo depois seco com jato de ar quente, com o auxílio de um almofariz e pistilo

O pó obtido na etapa final foi denominado de Fava d’anta do Piauí (FPI). As massas obtidas das várias extrações foram pesadas ao fim de cada extração, e suas massas juntadas para cálculo de rendimento, relacionados à massa de sementes.

3.3 Caracterização da galactomanana isolada

A amostra de FPI isolada foi caracterizada por FT-IR, buscando-se observar as funções orgânicas características de galactomananas, análise termogravimétrica, para

analisar a estabilidade térmica da goma obtida, estimativa da distribuição de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel, para obter sua massa molar pico (M_{pk}), espectroscopia de ressonância magnética nuclear, para determinar sua proporção M/G, uma característica fundamental para galactomananas, e reologia de fluxo, para análise das propriedades reológicas das soluções de FPI em diferentes concentrações.

3.3.1 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho da galactomanana em pó, foi obtido em pastilha de brometo de potássio (KBr) no espectrômetro Shimadzu modelo IRTracer-100, na faixa 400-4000 cm^{-1} , na resolução de 2 cm^{-1} .

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica de 10 mg da galactomanana em pó, foi realizada em equipamento modelo Q50 da TA Instrument em atmosfera de ar sintético com um fluxo de 40 mL/min em cadinho de alumina, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em uma faixa de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.3 Estimativa da distribuição de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A estimativa da distribuição de massa molares e a massa molar de pico (M_{pk}) da amostra de galactomanana FPI foi determinada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em equipamento Shimadzu LC-20AD acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A) e coluna linear PolySep (300 x 7,8 mm) como fase estacionária.

Como fase móvel foi utilizada uma solução aquosa de nitrato de sódio (NaNO_3) 0,1 mol/L, à temperatura ambiente (proximamente = 27 $^{\circ}\text{C}$) e fluxo de 1 mL/min. Para o preparo das soluções de polissacarídeos para análise a 0,1 mg/mL, realizou-se a solubilização da amostra de FPI isolada, em água deionizada e deixando-se sob agitação por 24 horas. A solução foi filtrada em membrana de celulose. A curva de calibração de molar de pico (M_{pk}) *versus* volume de eluição (V_e) foi obtida sobre as mesmas condições experimentais, utilizando padrões de pululana com massas molares (Marca: Shodex Denko) na faixa de 5,90

$\times 10^3$ a $7,88 \times 10^5$ g/mol. A partir dos dados obtidos construiu-se a curva de calibração, descrita pela equação matemática representada pela Equação 1:

$$\text{Log } M_{pk} = 14,41 - (1,16 \times V_e) \quad (R^2 = 0,977) \quad (1)$$

Onde V_e é o volume de eluição das amostras.

3.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN de ^1H da solução de FPI em solvente D_2O foi obtido a 70°C , em um espectrômetro com transformada de Fourier da Bruker Avance DRX 500. Com gradiente multinuclear inverso equipado com uma sonda principal com bobinas de gradiente blindado. 2,2-dimetilsilapentano-5-sulfonato de sódio (DSS) foi usado como padrão interno (0,00 ppm).

3.3.5 Reologia de fluxo

O estudo reológico de fluxo foi realizado com soluções 0,1, 0,3, 0,5, 1,0% (m/v) da amostra de FPI em água deionizada, solubilizadas sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente e posteriormente filtradas. O equipamento utilizado foi o reômetro da TA Instruments modelo Advanced Rheometer 550 (AR 550), com um spindle do tipo cone-placa de diâmetro 40 mm e ângulo de $0^\circ 59' 1''$, a 25°C com estabilização de temperatura através de uma placa Peltier. Os experimentos foram realizados a uma temperatura constante de 25°C , na faixa de taxa de cisalhamento de 50 a 1000 s^{-1} .

3.4 Degradação pelo método ultrassônico

Realizou-se a degradação das galactomanas em solução aquosa por meio de ultrassom. Usou-se um reator ultrassônico de marca VCX 750 operando na frequência de 20 kHz. As potências de entrada de ultrassom estudadas foram 20, 40 e 60 W. As temperaturas limites da sonicação, configuradas no ultrassom, estudadas foram 20, 40, 60 e 80°C , controladas por meio de banho termostatizado TE-184 da marca Tecnal, com ciclos de 30 s on e 30 s off, buscando-se evitar o superaquecimento do equipamento. As soluções de galactomanana para a degradação foram preparadas com água deionizada na concentração 0,3 % (m/v), para o volume de 100 mL, deixando-se sob agitação por 24 horas.

Cada solução foi irradiada por 60 min, com alíquotas de 5 mL sendo retiradas a cada 15 minutos, sem reposição de volume. As alíquotas coletadas foram diluídas e posteriormente analisadas por GPC para acompanhamento da M_{pk} .

3.4.1 Determinação dos parâmetros a serem estudados

Os fatores que afetam a despolimerização ultrassônica de polissacarídeos são a frequência do ultrassom, potência, massa molar do polissacarídeo a ser despolimerizado, concentração da solução, temperatura, o solvente e a presença ou não de gases dissolvidos na solução de polissacarídeo (LI *et al.*, 2016; GOGATE & PRAJAPAT, 2015).

O presente estudo tem como objetivo estudar a despolimerização ultrassônica de soluções aquosas de galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta coletadas no estado do Piauí, por tanto os parâmetros selecionados para estudo, considerando-se também as limitações do equipamento de ultrassom utilizado e do estudo realizados, foram a potência e a temperatura.

Devido a relação entre o raio máximo das microbolhas em microescala e a potência incidida sobre a solução sonicada, o aumento da intensidade resulta em um aumento do tamanho e da quantidade de microbolhas presentes no meio reacional. Portanto, o aumento da potência leva a um aumento da taxa de despolimerização (GOGATE & PRAJAPAT, 2015). Porém essa premissa é verdadeira até um certo limite, no qual a quantidade de microbolhas no meio é tão alta que impede o transporte das ondas ultrassônicas no meio, diminuindo a taxa de despolimerização (KIAN- POUR *et al.*, 2023). Com isto em mente, resolveu-se estudar as potências de 20, 40 e 60 W, a fim de observar se o limite de eficiência está nesta faixa de potência.

Segundo Kian-pour *et al.* (2023) o processo de despolimerização ultrassônica ocorre através da concorrência entre dois mecanismos distintos, um químico e um mecânico (físico). Para Gogate & Prajapat (2015) temperaturas mais elevadas levam a um colapso acolchoado das microbolhas geradas no meio reacional durante o processo de ultrassonicação, o aumento da temperatura eleva a pressão de vapor da solução aquosa, o que resulta no preenchimento das microbolhas com vapor de água. Por outro lado, o aumento da temperatura eleva a energia no meio reacional, favorecendo a formação de radicais na solução sonicada e por consequência favorecendo o mecanismo químico de despolimerização. Já para Prince & Smith (1993), temperaturas mais baixas levam ao aumento da viscosidade em soluções de

polímeros, resultando na uma maior efetividade da transferência das ondas ultrassônicas através do solvente, elevando a taxa de despolimerização.

Dadas essas informações, fica evidente a importância da temperatura em processos de despolimerização ultrassônica, e uma temperatura ótima deve ser estudada para cada condição de experimental. Com isso em mente, decidiu-se estudar a influência das temperaturas de 20, 40, 60 e 80 °C no processo de despolimerização ultrassônica.

3.4.2 Delineamento experimental para estudo cinético da degradação ultrassônica

O estudo foi realizado no formato unifatorial, em que uma única condição é variada enquanto as demais são mantidas constantes. As amostras foram divididas em dois grupos, como mostrado na Tabela 1.

Na Tabela 1 é possível observar que cada grupo representa o estudo de um parâmetro diferente. O grupo 1 apresenta o estudo da potência e o grupo 2, o estudo da temperatura. A condição padrão foi determinada como sendo: potência do equipamento de 20 W, temperatura de 20 °C, frequência de 20 kHz e 0,3 % de concentração da galactomanana em água.

Tabela 1 – Delineamento experimental para degradação ultrassônica.

| Grupo experimental | Grupo 1 | Grupo 2 |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Potência (W) | 20, 40 ,60 | 20 |
| Temperatura (°C) | 20 | 20, 40, 60, 80 |

Fonte: adaptado de Xiao *et al.* (2022).

O estudo unifatorial é adequado ao presente estudo por sua simplicidade e por facilitar a interpretação dos resultados da influência de parâmetros específicos. Em contraste, um estudo fatorial seria mais adequado para o estudo da combinação de diferentes parâmetros no processo de despolimerização, porém demandaria uma grande quantidade de tratamentos e por consequência geraria um grande número alíquotas, tornando o estudo unifatorial mais adequado aos objetivos do presente estudo (CUNICO *et al.*, 2008).

3.4.3 Estimativa da distribuição de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) das amostras despolimerizadas

A estimativa da distribuição de massa molares e a massa molar de pico (M_{pk}) das amostras de galactomananas despolimerizadas foram determinadas, também, por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em equipamento Shimadzu LC-20AD acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A) e coluna linear PolySep (300 x 7,8 mm) como fase estacionária.

Como fase móvel foi utilizada uma solução aquosa de nitrato de sódio (NaNO_3) 0,1 mol/L, à temperatura ambiente (aproximadamente = 27 °C) e fluxo de 1 mL/min. Para o preparo das soluções de polissacarídeos para análise a 0,1 mg/mL, realizou-se diluições das alíquotas despolimerizadas, em água deionizada, e deixou-se sob agitação por 24 horas. As soluções foram filtradas em membranas de celulose, e a M_{pk} calculada a partir da Equação 1.

3.4.4 Modelo cinético de degradação

O comportamento da despolimerização, sob diferentes condições ultrassônicas, da galactomanana (*Dimorphandra gardneriana*) foi estudado, relacionando-se a Massa Molar de Pico (M_{pk}) com o tempo de degradação ultrassônica (t), para os modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem, pelas seguintes equações, respectivamente:

$$M_t = M_o + k_o t \quad (02)$$

$$\ln(M_t) = \ln(M_o) + k_1 t \quad (03)$$

$$1/M_t = 1/M_o + k_2 t \quad (04)$$

Onde M_t e M_o são as massas molares de pico (M_{pk}) no tempo t e 0, respectivamente, onde t é o tempo de sonicação e k_o , k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de velocidade de ordem zero, primeira e segunda ordem, respectivamente.

As equações são da forma $y = ax + b$, portanto esperasse que um gráfico de M_t , após tratamento matemático requerido pela ordem de reação plotada, pelo tempo apresente um comportamento retilíneo, no qual a inclinação da reta nos fornece a constante cinética de velocidade da reação de despolimerização (k). Os valores de R^2 das retas resultantes foram calculados, buscando o modelo que melhor se adeque ao mecanismo de depolimerização na condição estudada.

3.4.5 Teste do modelo para soluções de galactomanana de goma guar.

Para elucidação da eficiência do modelo para descrição de processos de depolimerização de galactomananas de uma fonte diferente e em condições de elevada concentração e tempo de depolimerização realizou-se um teste cinético para a depolimerização da galactomanana de goma guar na concentração de 1 % (m/v) no tempo de 3 horas, com alíquotas coletadas a cada 30 min de depolimerização.

O estudo foi realizado nas condições padrão determinadas para o estudo cinético de depolimerização da galactomanana isolada na presente pesquisa, com temperatura de 20 °C, frequência de 20 kHz e potência de 20 W.

Segundo Kian-pour *et al.* (2023), um fator importante que afeta a depolimerização é a concentração. Geralmente, soluções mais diluídas tendem a melhorar a taxa de depolimerização do polissacarídeo. Para Zou *et al.* (2012), isso se deve ao gradiente de maior velocidade ao redor das microbolhas, levando a um aumento na energia liberada durante o processo de colapso.

Portanto, o teste do modelo proposto em condições de concentração mais elevada, e tempo de depolimerização mais longo, apontarão para a efetividade da descrição do processo de depolimerização ultrassônica em condições menos favoráveis ao processo, como descrito na literatura, e numa faixa de tempo mais longa que a estudada na pesquisa inicialmente. Tornando o modelo mais robusto e confiável para descrição do processo de depolimerização ultrassônica de galactomananas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta do Piauí (FPI)

4.1.1 Rendimento

O cálculo de rendimento do isolamento da galactomananas partindo das sementes inteiras foi realizado por meio da razão entre a massa de galactomanana obtida (Mg) e as sementes inicialmente pesadas (Ms), como na Equação 5.

$$\text{Rendimento \%} = \frac{Mg}{Ms} \times 100 \quad (5)$$

Para as sementes de Fava D'anta coletadas no Piauí foi obtido um rendimento de 26,5%, sendo esse um valor comparável ao relatado na literatura para sementes da mesma espécie coletadas no Ceará: 31,0% (CUNHA *et al.*, 2009) e 32,5% (PIRES *et al.*, 2010). Um rendimento superior a outras fontes de galactomananas estudadas na literatura, como a *Borassus flabellifer* (Linn.) (19,77 %), *Delonix elata* (24 %), *Prosopis affinis* (16 %) e *Leucaena leucocephala* (20 %) (ELANGO VAN *et al.*, 2023; JAMIR *et al.*, 2019; MITTAL, N., MATTU, P., & KAUR, G., 2016; VILARÓ *et al.*, 2018)

Diversos aspectos podem estar relacionados a variação de rendimento dentro de uma mesma espécie, desde a localização geográfica (variabilidade genética e condições do solo) ao processo de extração (processo de separação do endosperma, perdas durante o processo de extração) (GOMES *et al.*, 2020b).

4.1.2 Caracterização por FT-IR

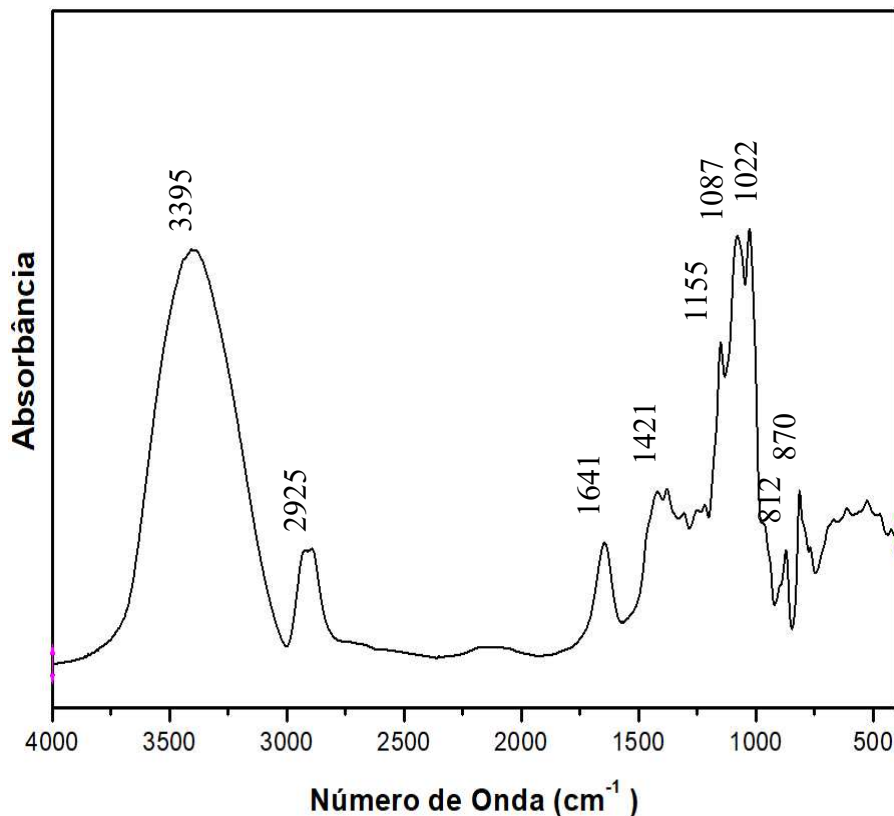
Com o objetivo de observar as esperadas similaridades funcionais entre a amostra de goma extraída das sementes de Fava D'anta Piauí, com a estrutura geral das galactomananas, foi obtido o espectro na região do Infravermelho da amostra, exposto na Figura 4.

Para interpretação do espectro de FT-IR da galactomanana estudada utilizou-se os trabalhos de Cerqueira *et al.* (2011), que estudou as galactomananas das fontes *Gleditsia triacanthos*, *Caesalpinia pulcherrima* e *Adenanthera pavonina*, de Gomes (2020a), que

estudou a galactomanana extraída da espécie *Dimorphandra Gardneriana*, e Li *et al.* (2020) que estudo a galactomanana da espécie *Sesbania cannabina*.

O espectro de FT-IR obtido revela frequências de absorção características das galactomananas. As frequências de 870 e 811 cm^{-1} são decorrentes das configurações anoméricas e glicosídicas das unidades α -D-galactopiranosose e β -D-manopiranosose, respectivamente (LI *et al.*, 2020). As bandas entre 1022 e 1155 cm^{-1} são consequência dos modos de estiramento acoplados de C-C-O, C-OH e C-O-C presentes na estrutura do polissacarídeo. As frequências de 1421 e 1642 cm^{-1} são associadas a deformação da ligação -CH₂ e do grupo OH, das moléculas de água adsorvida, respectivamente (GOMES, 2020a). O pico em 2925 e a banda larga em 3395 cm^{-1} são consequências os estiramentos das ligações C-H e O-H, respectivamente (CERQUEIRA *et al.*, 2011). A Tabela 2 resume as principais atribuições para o espectro de FPI.

Figura 4 – Espectro de FT-IR para a amostra de galactomanana FPI.



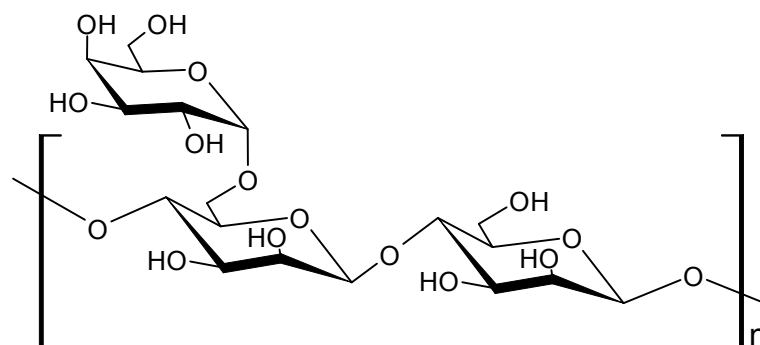
Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Atribuições para as frequências de absorção apresentados no espectro de FT-IR da FPI (CERQUEIRA *et al.*, 2011; GOMES, 2020a; LI *et al.*, 2020).

| Frequências (cm ⁻¹) | Atribuições |
|---------------------------------|--|
| 3395 | $\nu(\text{O-H})$ |
| 2925 | $\nu(\text{C-H})$ |
| 1641 | $\delta(\text{H-O-H})$ |
| 1421 | $\nu(-\text{CH}_2)$ |
| 1155 – 1087 – 1022 | $\nu(\text{C-C-O})$, $\nu(\text{C-OH})$ e $\nu(\text{C-O-C})$ |
| 812 | (C-O-C) Ligação glicosídica/ α -D-galactopirranose |
| 870 | (C-O-C) Ligação glicosídica/ β -D-manopirranose |

Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir está mostrada a estrutura de uma unidade monomérica de galactomananas para melhor observação das atribuições realizadas na Tabela 2:



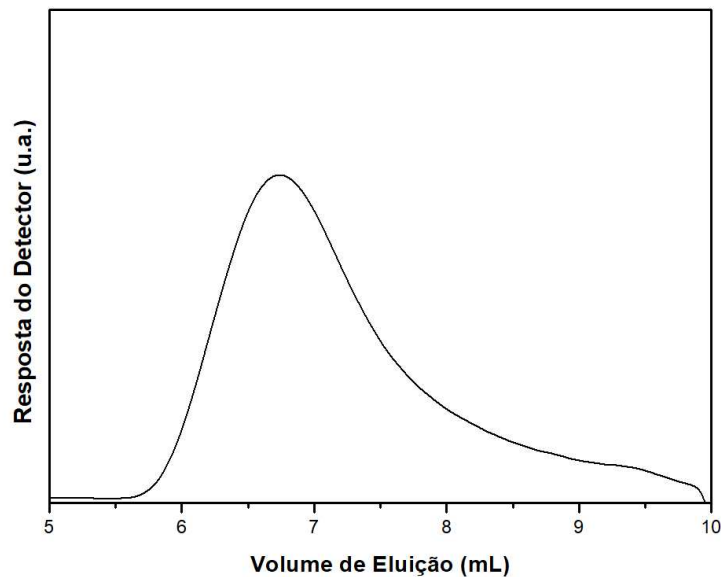
4.1.3 Estimativa de massa molar de pico

O cromatograma da galactomanana FPI apresentou perfil unimodal e encontra-se exposto na Figura 5. A massa molar de pico (M_{pk}) foi determinada pela curva de calibração de pululana (Equação 1), já descrita na seção 3.3.3 de materiais e métodos.

O volume de eluição de pico para FPI foi 6,73 mL, que corresponde a uma M_{pk} de $4,18 \times 10^6$ g/mol, um valor próximo do reportado por Cunha *et al.* (2009) para a massa molar da galactomanana extraída de sementes coletadas na cidade do Crato-Ceará-Brasil ($4,2 \times 10^6$ g/mol), corroborando com as similaridades funcionais do espectro de FT-IR obtido.

O valor de M_{pk} encontrado para a galactomanana estudada é comparável ao de outras fontes de galactomanana, como a goma guar adquirida da Sigma ($4,5 \times 10^6$ g/mol) (CUNHA *et al.*, 2007), *locust bean* ($0,86-1,1 \times 10^6$ g/mol) (POLLARD *et al.*, 2008), *S. cannabina* ($2,47 \times 10^6$ g/mol), *S. egyptica* ($2,81 \times 10^6$ g/mol), *S. Formosa* ($2,77 \times 10^6$ g/mol), *S. grandiflora* ($2,32 \times 10^6$ g/mol) e a *S. sesban* ($2,44 \times 10^6$ g/mol) (POLLARD, FISCHER & WINDHAB, 2011). Por outro lado, o valor de M_{pk} encontrado foi maior que o da galactomanana extraída das espécies *Cassia nodosa* ($7,01 \times 10^5$ g/mol) e *Trigonella foenum-graecum* ($3,23 \times 10^5$ g/mol) (ELANGO VAN *et al.*, 2023).

Figura 5 – Cromatograma da solução aquosa da galactomanana FPI.



Fonte: dados da pesquisa.

4.1.4 Reologia de fluxo

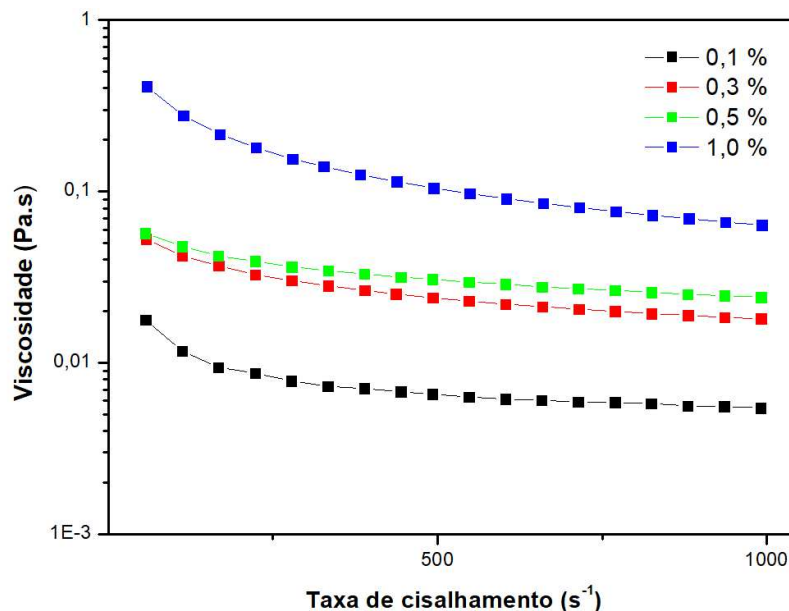
Foram preparadas soluções nas concentrações 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0% (m/v) da galactomanana da Fava D'anta do Piauí, em água destilada a 25 °C, para análise das possíveis similaridades do comportamento reológico observado com o comportamento já relatado para soluções de galactomananas já estudadas. Os resultados são expostos na Figura 6 mostra o ensaio de variação da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Para a faixa de taxa cisalhamento estudada, as quatro soluções apresentaram comportamento predominantemente pseudoplástico, com a viscosidade diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento. Uma tendência a um comportamento Newtoniano, onde a viscosidade tende a ficar constante com aumento da taxa de cisalhamento, é percebido em

valores superiores a 600 s^{-1} de taxa de cisalhamento. No presente estudo, percebe-se que independente das concentrações utilizadas (de 0,1 a 1,0 %), todas as soluções demonstram um caráter de pseudoplásticidade. Percebe-se também que, as viscosidades são maiores, para maiores valores de concentração.

Os resultados observados nesta análise se assemelham aos resultados obtidos por Cunha *et al.* (2009a) e Pires *et al.* (2010), para a análise reológica da galactomanana de Fava D'anta do Ceará, no qual as soluções dessa galactomanana apresenta comportamento pseudoclássico para taxas de cisalhamentos menores e um comportamento que tende a um comportamento Newtoniano, em maiores taxas de cisalhamento.

Figura 6 – Variação da viscosidade com taxa de cisalhamento da amostra de FPI.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados são corroborados pelos resultados dos estudos de Elangovan *et al.* (2023), que estudou a galactomanana extraída da *Borassus flabellifer*, e Cunha *et al.* (2007), que estudou a goma guar obtida da Sigma. Os estudo citados observaram o comportamento pseudoplástico para soluções das respectivas galactomananas, com aumento deste caráter com o aumento da concentração do polissacarídeo.

Este aumento da viscosidade, com o aumento da concentração da galactomanana, pode ser explicada devido ao aumento da presença de grupos hidroxilas em concentrações maiores, fortalecendo as construções topológicas entre as moléculas em solução, e conseqüentemente tornando a solução mais viscosa (ELANGO VAN *et al.*, 2023).

4.1.5 Análise termogravimétrica (TG)

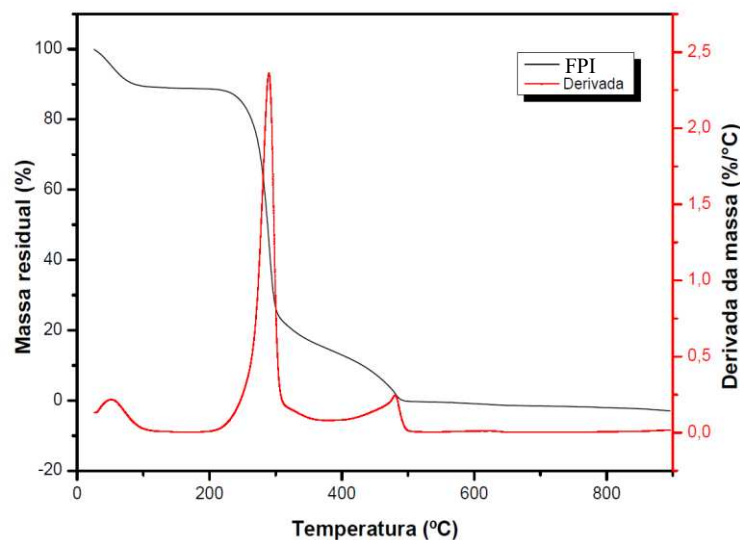
A curva termogravimétrica da amostra de FPI é mostrada na Figura 7. Para evidenciar os eventos térmicos e as respectivas temperaturas de pico para cada evento, na referida figura foi introduzida uma reta vermelha da derivada, com sua respectiva ordenada.

Os parâmetros termogravimétricos como, temperatura inicial de decomposição (T_i), temperatura de máxima decomposição (T_{max}) e percentual de umidade, obtidos na análise estão expostos na Tabela 3.

O primeiro evento de perda de massa ocorre com o máximo, a 52 °C, decorrente da perda de umidade. O percentual de perda de umidade da amostra foi determinado, sendo este de 11%. A curva termogravimétrica evidencia outros dois eventos de perda de massa, em temperaturas características da decomposição térmica da galactomananas.

O perfil termogravimétrico obtido para a amostra de FPI é corroborado pelos dados obtidos por Monteiro (2009), que encontrou três eventos de perda de massa para a Fava D'anta coletada no Ceará, com temperaturas máximas de 58, 319 e 507 °C, e uma temperatura inicial de degradação de 284 °C. A amostra de FPI apresentou uma menor estabilidade térmica e uma menor umidade, comparada ao obtido no estudo citado (umidade de 14,3%).

Figura 7 – Curva termogravimétrica da amostra de goma de FPI a 10 °C/min em ar sintético.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em seu estudo, Cunha (2006) observou três eventos de perda de massa para a Goma Guar, com temperaturas máximas de 55, 296 e 419 °C. Com temperatura inicial de 214°C. Os dois primeiros eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas similares ao observado para a galactomanana foco do presente estudo, porém no terceiro evento a uma maior estabilidade térmica da FPI, que ocorre a 480 °C, enquanto a goma guar, no estudo citado, ocorre a 419 °C.

Tabela 3 – Parâmetros de estabilidade térmica da amostra de FPI.

| Amostra | T _i (°C) | T _{max} nos eventos (°C) | | | Umidade (%) |
|---------|---------------------|-----------------------------------|-----|-----|-------------|
| | | I | II | III | |
| FPI | 220 | 52 | 290 | 480 | 11,0 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Ferreira (2021) realizou um estudo da estabilidade térmica da galactomanana extraída de sementes de *Peltogyne Confertiflora* e observou dois eventos de perda de massa, 57,6 e 292,1 °C, um a menos que os dois estudos citados anteriormente e a presente pesquisa, porém com temperaturas similares aos dois eventos iniciais. É possível observar que a galactomanana FPI possui maior estabilidade térmica e menor umidade que as fontes de galactomanana dos estudos citados, estes podem ser considerados os principais pontos que a diferencia das fontes de galactomanana citadas.

4.1.6 Ressonância magnética nuclear ¹H (RMN – ¹H)

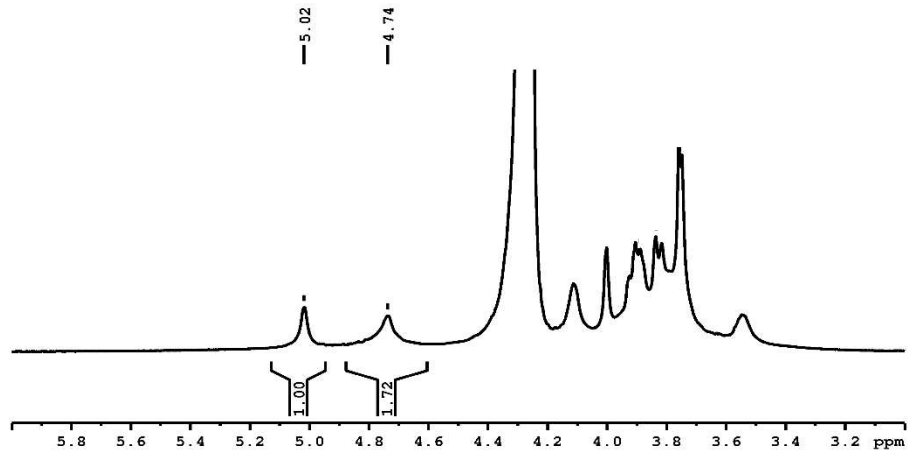
Para determinação da razão manose/galactose (M:G) foi realizada análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - ¹H) para FPI, cujo espectro é mostrado na Figura 8.

Os sinais em δ 5,02 e 4,74 são atribuídos a H-1 da α-D-galactose (G) e β-D-manose (M), respectivamente (CUNHA *et al.*, 2009a). A partir das integrações das áreas dos sinais anoméricos é possível obter a razão M:G para a amostra de FPI, o valor obtido foi de 1,72:1.

É consenso na literatura que a razão M/G é uma característica importante para determinação de diversas propriedades físico-químicas de galactomananas, tais como

solubilidade, hidrofiliçidade e rigidez da cadeia (S. LIYANAGE, N. ABIDI, D. AULD, H. MOUSSA, 2015).

Figura 8 – Espectro de RMN ^1H para FPI a 70 °C em D_2O .



Fonte: dados da pesquisa.

A razão M:G obtido para a galactomanana estudada é comparável ao obtido por Cunha (2009a) para a galactomanana extraída no Ceará (1.82).

As caracterizações da galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*) coletadas no Piauí demonstraram inicialmente similaridades com amostras já caracterizadas e estudadas de galactomanana extraída de sementes de Fava D'anta coletadas no Ceará e estudadas por Cunha (2009a) e Monteiro (2009), tanto na parte estrutural, quanto no aspecto reológico e comportamento termogravimétrico. As possíveis diferenças entre as galactomananas podem ser devido às variações dos locais de coleta de ambas as amostras.

Em comparação com estudos com outras fontes de galactomanana, a proporção M/G para a FPI foi maior que as razões para as galactomananas isoladas de *Leucaena leucocephala* (1.19) (MITTAL, N., MATTU, P., & KAUR, G. 2016) e da *Prosopis affinis* (1.5) (VILARÓ *et al.*, 2018), e menor que a razão apresentada pela galactomanana isolada da *Delonix elata* (2.55) (JAMIR *et al.*, 2019). As diferenças significativas na razão M/G para diferentes fontes de galactomanana possivelmente se devem às localidades de crescimento da planta, método de extração e grau de maturidade (DOS SANTOS *et al.*, 2015)

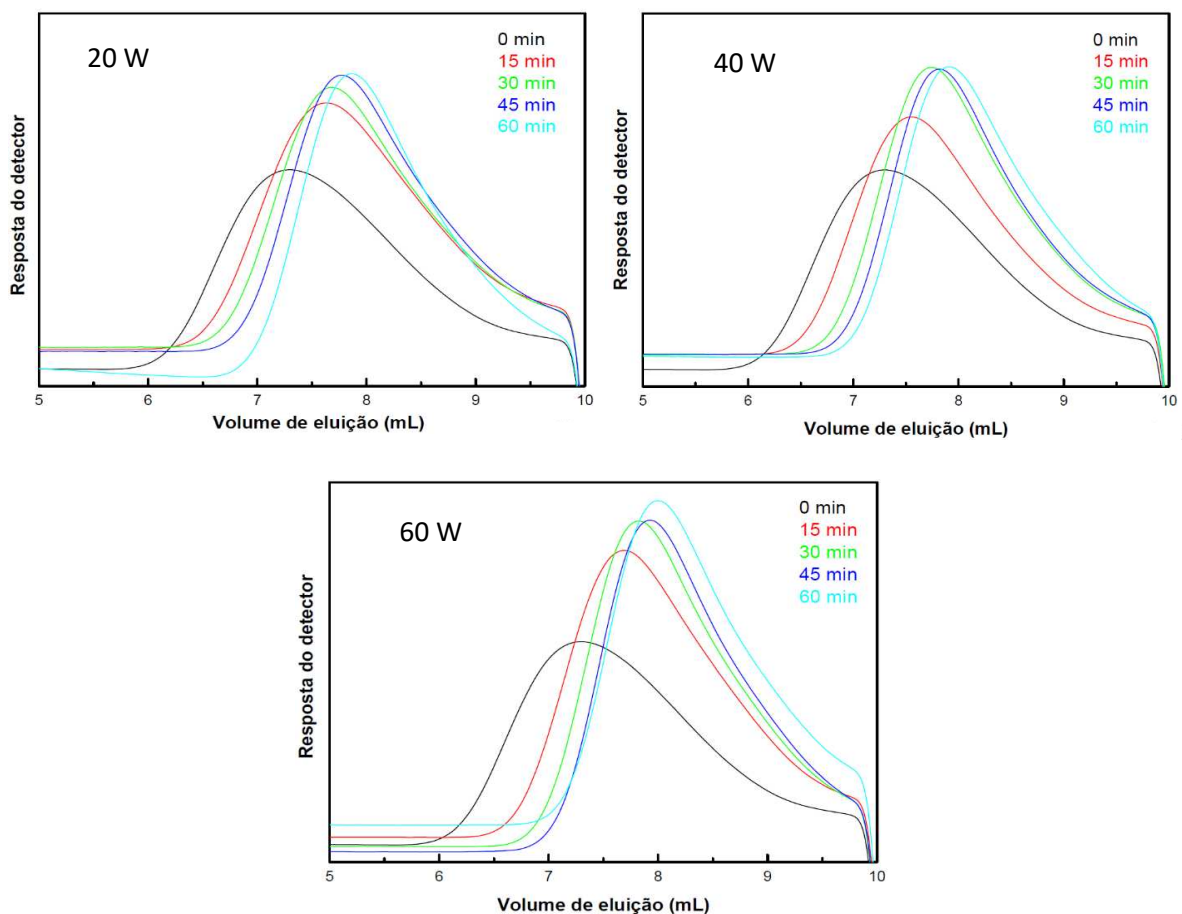
4.2 Estudo cinético de despolimerização

Para a realização do estudo cinético do processo de despolimerização com o tempo de sonicação, foram estudados os seguintes fatores: a potência do equipamento de ultrassom, utilizada na sonicação das amostras e a temperatura de sonicação.

4.2.1 Estudo da variação da potência

Na Figura 9 estão expostos os cromatogramas das alíquotas de solução de galactomananas retiradas a cada 15 min de sonicação, nas diferentes potências estudadas.

Figura 9 - Cromatograma das alíquotas da galactomanana depolimerizada nas potências de 20, 40 e 60 W, retiradas em intervalos de 15 min.



Fonte: dados da pesquisa.

Para todos os cromatogramas apresentados, percebe-se um deslocamento para regiões de maiores valores de eluição, o que indica uma diminuição da massa molar das amostras, com o tempo em que as amostras foram sonicadas. Percebe-se também, o perfil

unimodal para cada um dos cromatogramas. As massas molares de pico (M_{pk}) para cada uma das alíquotas nas potências estudadas foram calculadas a partir da Equação 1 e estão compiladas na Figura 10.

Pelos dados da Figura 10, percebe-se que o aumento da potência da sonicação resulta em um aumento da despolimerização da galactomanana. Esse efeito está diretamente relacionado a atividade de cavitação, gerada pelo mecanismo físico da degradação por meio da ultrassonicação. Segundo Gogate e Prajapat (2015), o raio máximo das microbolhas, em microescala, está diretamente relacionado com a raiz quadrada da potência da sonicação (acima do limiar de cavitação).

Portanto, potências maiores geram microbolhas maiores e em maior número, gerando foças de cisalhamento maiores durante o colapso. Porém o aumento da eficiência da degradação, com o aumento da potência, pode ser observado até um limite, no qual o aumento no número de bolhas produzidas é tão maior que impeça o transporte ultrassônico, o que diminui a eficiência da degradação (FEKE & LI, 2015).

Para o presente estudo, a faixa de potência estudada não demonstrou englobar valores superiores ao limite de eficiência da degradação, e por tanto a potência de 60 W demonstrou ser a de maior diminuição de massa molar no processo de ultrassônico da galactomanana estudada.

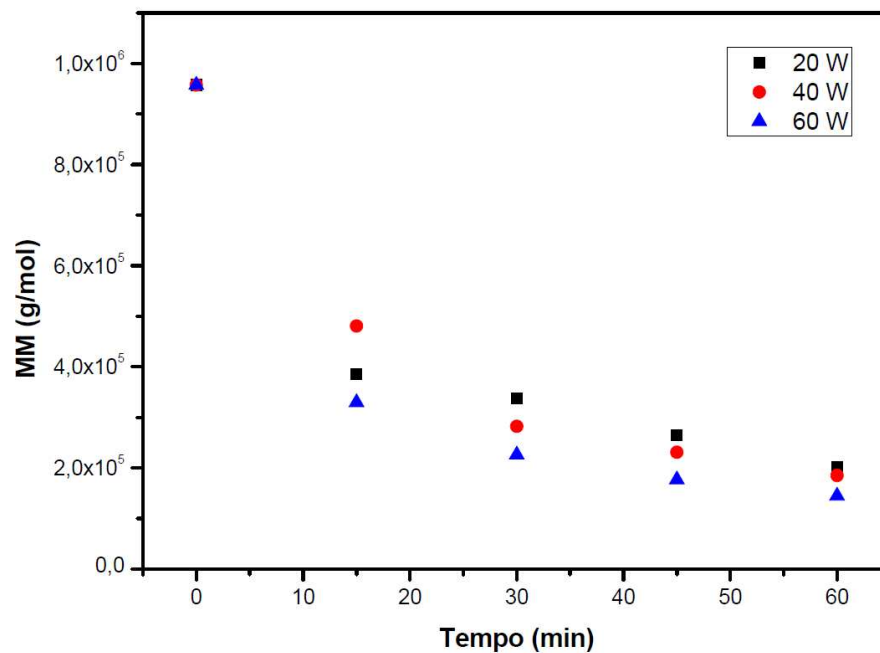
Prajat e Gogate (2015c) estudaram a eficiência da despolimerização ultrassônica de soluções aquosas de goma guar nas potências de 40, 70, 100 e 120 W. O estudo concluiu que o tempo necessário para atingir um grau similar de despolimerização a 120 W foi menor que a 40 W. A faixa de potência analisadas no estudo citado engloba a faixa aplicada no presente estudo, o que corrobora com o fato observado de que o limite de eficiência da despolimerização não foi atingido até a potência máxima estudada de 60 W.

Os dados de M_{pk} foram plotados para cinética de ordem zero, primeira e segunda ordem por meio das equações 02, 03 e 04, respectivamente, e os valores de R^2 das respectivas retas obtidas são mostrados na Tabela 4.

Os valores de R^2 obtidos para os gráficos plotados para cinética de segunda ordem, a partir da Equação 4, foram todos superiores a 0,95. Por tanto, o modelo de segunda ordem empregado no estudo da degradação ultrassônica de diferentes potências se demonstrou adequado, com um valor de R^2 considerável, permitindo razoável previsibilidade da massa molar de pico a partir tempo de degradação, para a concentração (0,3 % m/v) e faixa de potência estudadas.

Na Figura 11 está exposto os gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizadas a diferentes potências. É possível observar o aumento da inclinação da reta de regressão com o aumento da potência estudada, com um comportamento retilíneo dos pontos consideravelmente próximos da reta de regressão, condizente com os consideráveis valores de R^2 obtidos.

Figura 10 – Massas molares de pico para as alíquotas das despolimerizações em diferentes potências.



Fonte: dados da pesquisa.

Tabela 4 – Constantes cinética de velocidade em diferentes potências e ordens na concentração de 0,3 % (massa/volume) e temperatura de 20 °C.

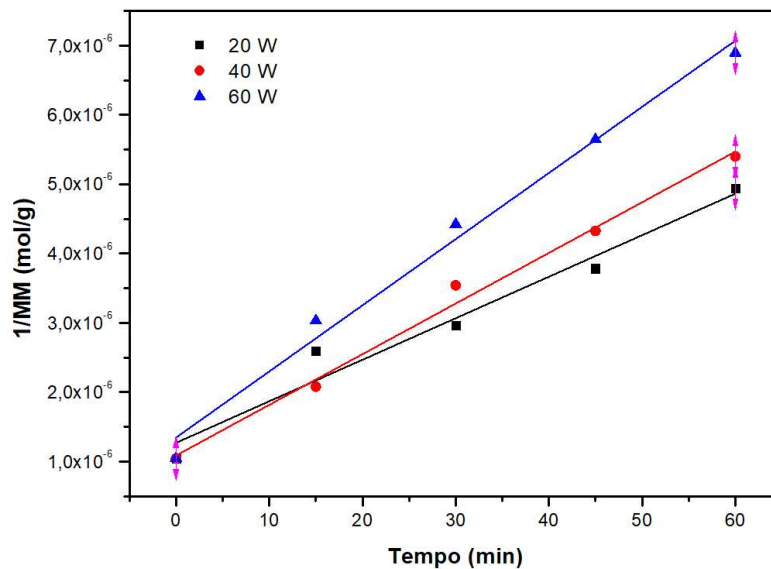
| Potência (W) | Ordem zero k_0 (L mol ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 | Primeira ordem k_1 (min ⁻¹) | R^2 | Segunda ordem k_2 (mol L ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 |
|--------------|--|-------|--|-------|---|-------|
| 20 | 1,09x10 ⁴ | 0,63 | 2,32x10 ⁻² | 0,83 | 5,99x10 ⁻⁸ | 0,96 |
| 40 | 1,20x10 ⁴ | 0,73 | 2,68x10 ⁻² | 0,91 | 7,31x10 ⁻⁸ | 0,99 |
| 60 | 1,18x10 ⁴ | 0,59 | 2,90x10 ⁻² | 0,82 | 9,54x10 ⁻⁸ | 0,99 |

Fonte: dados da pesquisa.

As constantes cinéticas de velocidade para segunda ordem, expostas na Tabela 4, nas diferentes potências aumentam em intervalos maiores com o aumento da potência de sonicação, aumentando em 1,32 entre as potências de 20-40 W, e em 2,23 entre 40-60 W. Isso

parece corroborar com o fato de que, em maiores potências, à produção de um maior número de bolhas e colapsos mais energéticos.

Figura 11 - Gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizada nas potências de 20, 40 e 60 W.



Fonte: dados da pesquisa.

4.2.2 Estudo da degradação em diferentes temperaturas

Na Figura 12 estão expostos os cromatogramas das alíquotas de solução de galactomananas retiradas a cada 15 min de sonicação nas diferentes temperaturas estudadas

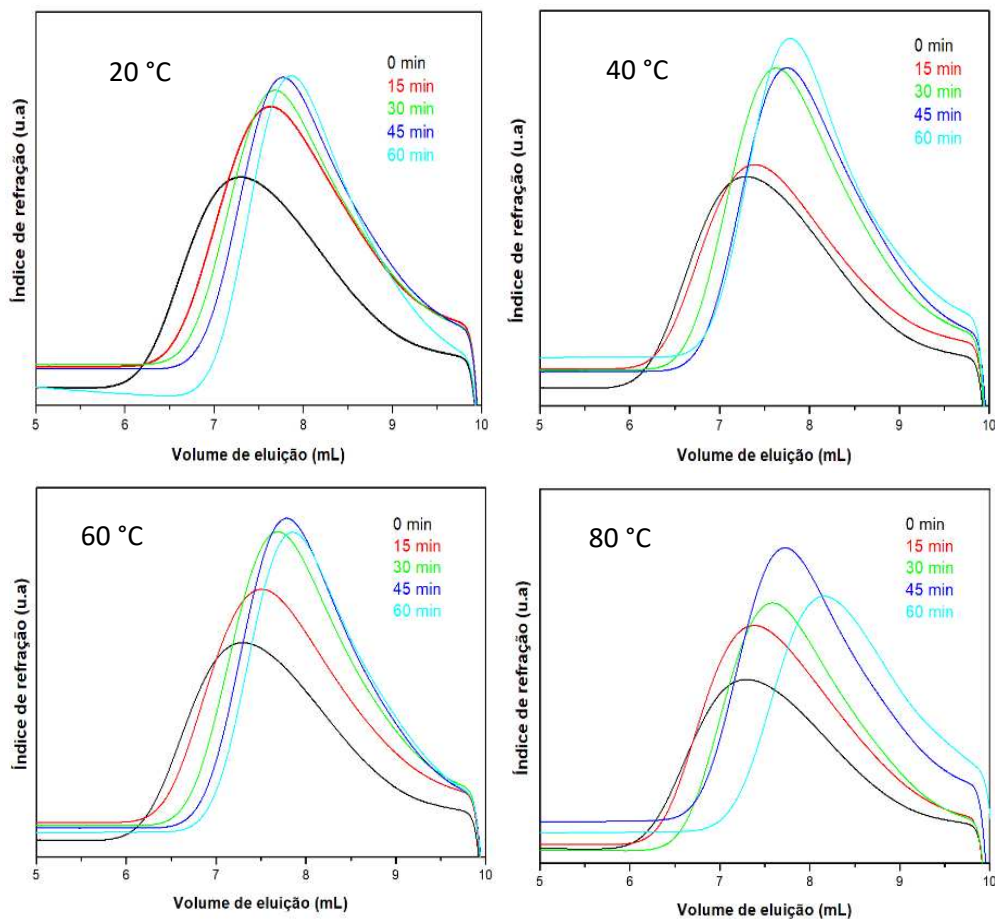
Para todos os cromatogramas apresentados, percebe-se um deslocamento para regiões de maiores valores de eluição, o que indica uma diminuição da massa molar das amostras, com o tempo em que as amostras foram sonicadas. Percebe-se também o perfil unimodal para todos os cromatogramas apresentados. As massas molares de pico (M_{pk}) para cada uma das alíquotas nas temperaturas estudadas foram calculadas a partir da Equação 1 e a variação da M_{pk} com o tempo de degradação estão mostrados no gráfico da Figura 13.

A partir dos dados de M_{pk} nas diferentes temperaturas é possível observar uma diminuição da eficiência da despolimerização nos primeiros 15 min de sonicação com o aumento da temperatura. A degradação a 20 °C, nos primeiros 15 min, é a que reduz a massa molar em maior escala, seguida de 60, 40 e 80 °C respectivamente.

Com o aumento do tempo de degradação, em 30 e 45 min, a degradação a 60 °C é a que melhor reduz a massa molar, seguida pelas a 20, 40 e 80 °C, respectivamente. Em 60 min de degradação a temperatura que mais reduz a massa molar do biopolímero é 80 °C, seguida por 20, 60 e 40 °C, respectivamente.

Os dados sugerem que existem mecanismo de degradação concorrentes entre si, no qual o aumento de temperatura favorece um em detrimento do outro. Segundo Kian-Pour *et al.* (2023), as degradações ultrassônicas ocorrem por meio de mecanismos concorrentes (um químico e um físico), segundo o autor a temperaturas mais altas o mecanismo mecânico (físico) é desfavorecido, enquanto o mecanismo químico é favorecido.

Figura 12 - Cromatograma das alíquotas de degradações a 20, 40, 60 e 80 °C.

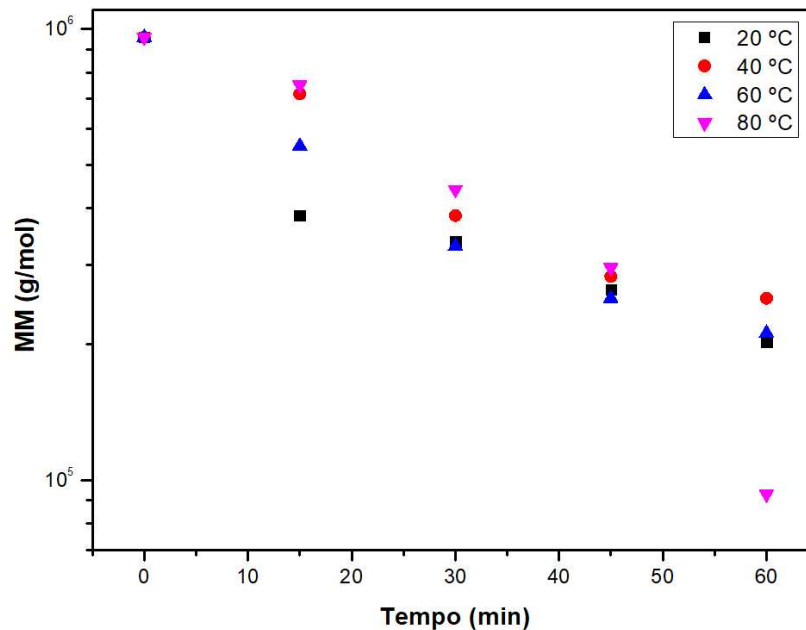


Fonte: dados da pesquisa.

Gogate e Prajapat (2015) explicaram o efeito de altas temperaturas sobre o mecanismo mecânico de despolimerização ultrassônica. Segundo os autores temperaturas mais altas resultam em colapsos amortecidos das microbolhas, diminuindo a energia das ondas de

choque que chegam até as moléculas, e por consequência diminuindo a eficiência da degradação por esse mecanismo.

Figura 13 – Massas molares de pico para as alíquotas das despolimerizações em diferentes temperaturas.



Fonte: dados da pesquisa.

O processo de amortecimento ocorre devido ao aumento da pressão de vapor do solvente com o aumento da temperatura, levando moléculas do solvente a difundir-se nas bolhas durante o processo de cavitação (cavidades vaporosas), o que resulta no amortecimento do colapso, diminuindo a energia liberada neste processo, e por consequência diminuindo a eficiência da despolimerização ultrassônica. Outro fato a ser considerado é que a baixas temperaturas a viscosidade é maior, o que facilita a propagação de ondas ultrassônicas e acelera o processo de despolimerização. (PRICE & SMITH, 1993; WU, ZIVANONIC, HAYES, & WEISS, 2008).

O mecanismo químico da degradação ultrassônica é explicado como decorrente da energia proporcionada à solução em altas temperaturas, que pode fornecer a energia necessária para romper ligações químicas entre as unidades monoméricas nos polissacarídeos e produzir radicais livres. Outro fato importante a ser considerado é que o aumento da temperatura eleva a constante de taxa cinética da reação entre os radicais livres e o polímero (KIAN-POUR *et al.*, 2023; PRAJAPAT & GOGATE, 2015c).

Em seu estudo da influência da temperatura no processo de despolimerização ultrassônica de solução aquosa de goma guar na concentração de 0,5 % (m/v), Prajapat & Gogate (2015c) observaram que a taxa de despolimerização ultrassônica aumentava nas temperaturas de 20, 25 e 35 °C, respectivamente, e reduzia na temperatura de 50 °C. Um dado consistente com o obtido para a galactomanana estudada na presente pesquisa, em que observou-se uma diminuição da taxa de despolimerização na temperatura de 40 °C, 5 °C a cima da temperatura ideal encontrada no estudo citado.

Portanto, como evidenciado pelos dados obtidos no presente estudo, a degradação ultrassônica ocorre por meio de dois mecanismos distintos, a depender da temperatura na qual a degradação é realizada. Os dados de massa molar de pico das alíquotas coletadas foram plotados para cinética de ordem zero, primeira e segunda ordem por meio das equações 02, 03 e 04, respectivamente, e os valores de R^2 das respectivas retas obtidas são mostrados na Tabela 6.

A partir dos valores de R^2 expostos na Tabela 5, é possível notar que o aumento da temperatura da despolimerização resulta numa mudança do modelo de ordem de reação mais adequada ao processo em diferentes temperaturas. Nas temperaturas de 20 a 60 °C o modelo mais adequado, com valores de R^2 mais altos ($>0,95$), é o de uma cinética de segunda ordem, já para a degradação realizada a 80 °C o modelo mais adequado, com valor de R^2 de 0,98, é o de ordem zero, característico de reações radiculares.

As constantes cinéticas de segunda ordem para as degradações a 20, 40 e 60 °C podem ser explicadas por meio da concorrência entre mecanismos. A temperatura de 40 °C não é suficientemente grande para favorecer processos radiculares ou quebras de ligações no polissacarídeo, porém seu impacto diminuindo a constante de velocidade pode ser explicado pela formação de cavitações vaporosas, por meio da elevação da pressão de vapor do solvente, que diminui a efetividade da despolimerização.

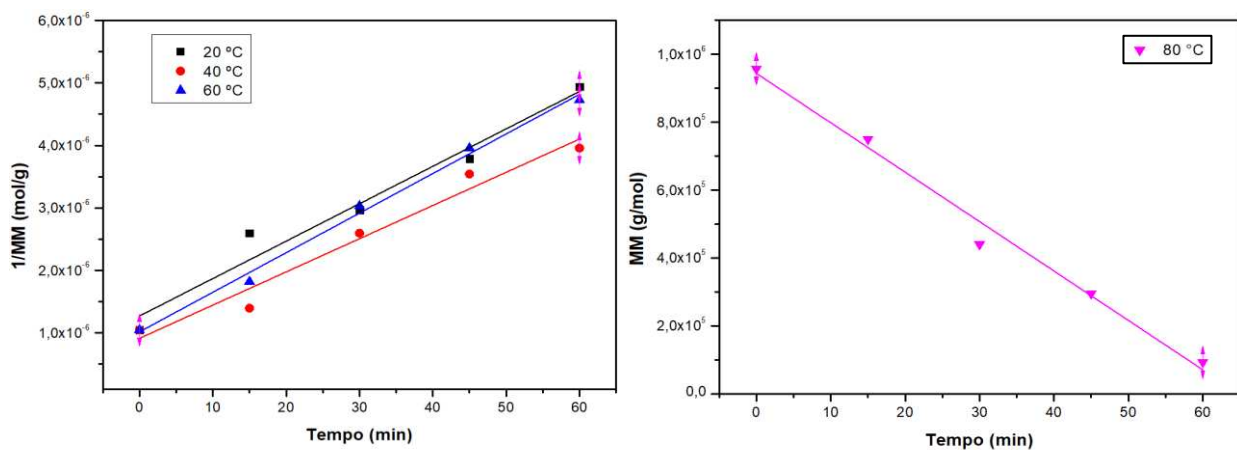
Por outro lado, na temperatura de 60 °C a energia fornecida a solução sonicada é maior, se comparada a fornecida por 40 °C, o que aumenta a contribuição do mecanismo químico no processo de despolimerização, resultando numa elevação da constante de velocidade. Já na temperatura de 80 °C os dados apontam para a predominância do mecanismo radicalar, com a mudança de ordem de reação, antes de segunda e a 80 °C torna-se de ordem zero, característica de reações radiculares, fazendo com que nesta temperatura a degradação resulte na menor massa molar de pico em 60 minutos de degradação.

Tabela 5 – Constantes cinética de velocidade das degradações em diferentes temperaturas e ordens na concentração de 0,3 % (massa/volume) e potência de 20 W.

| Temperatura (°C) | Ordem zero k_0 (L mol ⁻¹ min ⁻¹) | R ² | Primeira ordem k_1 (min ⁻¹) | R ² | Segunda ordem k_2 (mol L ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
|------------------|---|----------------|---|----------------|--|----------------|
| 20 | 1,09x10 ⁴ | 0,63 | 2,30x10 ⁻² | 0,83 | 5,99x10 ⁻⁸ | 0,96 |
| 40 | 1,23x10 ⁴ | 0,87 | 2,40x10 ⁻² | 0,93 | 5,32x10 ⁻⁸ | 0,96 |
| 60 | 1,19x10 ⁴ | 0,80 | 2,50x10 ⁻² | 0,94 | 6,33x10 ⁻⁸ | 0,99 |
| 80 | 1,46x10 ⁴ | 0,98 | 3,70x10 ⁻² | 0,90 | 1,43x10 ⁻⁷ | 0,62 |

Fonte: dados da pesquisa.

Figura 14 - Gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizada nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, e de cinética de ordem zero para 80 °C.



Fonte: dados da pesquisa.

Na Figura 14 está exposto os gráficos para cinética de segunda ordem para as degradações realizadas nas diferentes temperaturas. É possível observar que a inclinação da reta de tendência das degradações realizadas a 20 e 40 °C são pequenas se comparadas a de 60 °C, resultado da discussão anterior. Ainda na Figura 16 é possível observar a linearidade dos pontos obtidos para a degradação a 80 °C, indicando a mudança na ordem de reação a partir desta temperatura.

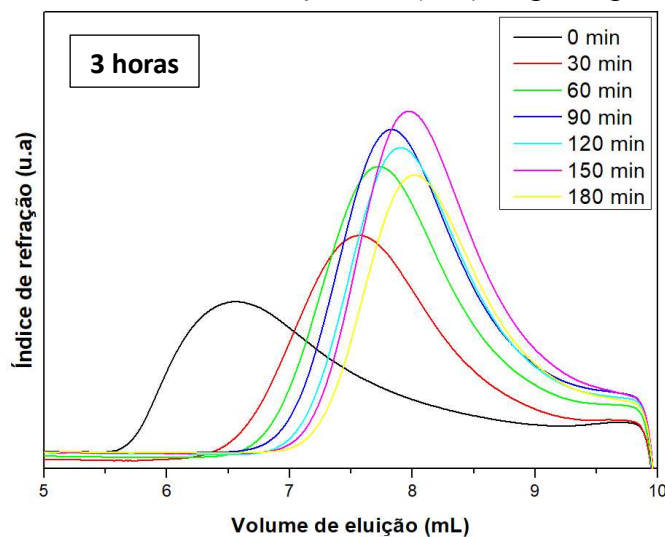
4.2.3 Teste do modelo para despolimerização da galactomanana da goma guar.

Os dados de massa molar de pico das alíquotas coletadas a cada 30 de despolimerização da solução de galactomanana da goma guar despolimerizada por 3 horas, na concentração de 1 % (m/v), são expostos na Figura 15.

No cromatograma exposto na Figura 15 observa-se um deslocamento para maiores volumes de eluição consistente com o aumento do tempo de despolimerização, consistente com o a esperada diminuição da massa molar de pico para maiores tempos de sonicação. As massas molares de pico para cada uma das alíquotas coletadas foram obtidas a partir da Equação 1 e estão compiladas no gráfico na Figura 16.

Assim como para a galactomanana estudada na presente pesquisa, observa-se uma diminuição da eficiência da despolimerização ultrassônica dos primeiros minutos de despolimerização, decrescendo com o passar do tempo de sonicação. Nos primeiros 30 minutos de reação, a maior queda de massa molar de pico do processo, com intervalos de diminuição de massa cada vez menores com o aumento do tempo de ultrassonicação.

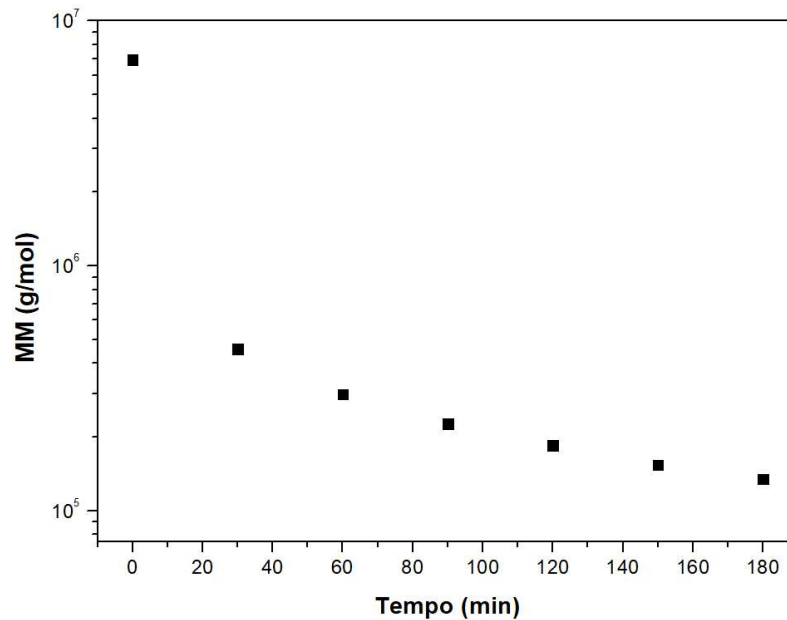
Figura 15 – Cromatograma das alíquotas coletadas a cada 30 min para a despolimerização ultrassônica da solução 1 % (m/v) de goma guar.



Fonte: dados da pesquisa.

Por ter sido realizada a temperatura de 20 °C, os presentes dados obtidos para goma guar precisam ser comparados aos obtidos nas mesmas condições para a galactomanana foco desta pesquisa. Por comparação, os resultados obtidos para a goma guar demonstraram-se similares aos obtidos para a galactomanana isolada.

Figura 16 - Massas molares de pico para as alíquotas da despolimerização da galactomanana da goma guar na concentração 1%.



Fonte: dados da pesquisa.

A partir das massas molares de pico das alíquotas coletadas, os três modelos propostos no presente estudo foram testados e o valor de R^2 das respectivas retas são expostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Constantes cinética de velocidade da degradação da galactomanana de goma guar na concentração de 1,0 % (m/v), temperatura de 20 °C e potência de 20 W.

| Ordem zero k_0 (L mol ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 | Primeira ordem k_1 (min ⁻¹) | R^2 | Segunda ordem k_2 (mol L ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 |
|---|-------|---|-------|--|-------|
| $2,51 \times 10^4$ | 0,41 | $1,73 \times 10^{-2}$ | 0,67 | $4,00 \times 10^{-8}$ | 0,98 |

Fonte: dados da pesquisa.

Como mostrado na Tabela 6, o modelo que melhor se adequa ao processo de despolimerização ultrassônica da galactomanana da goma guar foi o de segunda ordem, com um elevado valor de R^2 (>0,95), um dado corrobora o obtido para o estudo da galactomanana isolada no presente estudo.

As constantes de taxa de despolimerização de ambas as amostras também se demonstraram próximas, da mesma ordem de grandeza (10^{-8}), com a amostra de goma guar possuindo um valor um pouco inferior, justificável pela diferença de concentração entre ambas as soluções, um outro dado que evidência a aplicabilidade do modelo proposto na presente pesquisa.

5 CONCLUSÃO

Galactomananas foram extraídas de vagens de Fava D'anta coletadas no Piauí, com um rendimento de 26,5 %, comparável ao de sementes coletadas no Ceará. As caracterizações inicialmente demonstraram grande similaridade entre as galactomananas extraída e as já estudadas coletadas do Ceará, tanto na parte estrutural quanto no aspecto reológico e comportamento termogravimétrico, com pequenas diferenças provavelmente devido às variações dos locais onde ambas as amostras foram coletadas.

Reduziu-se a massa molar da galactomanana extraída, e estudos da influência de diferentes parâmetros (temperatura e potência) foram realizados. Os estudos de temperatura e potência demonstraram que o processo de despolimerização, acompanhado por massa molar de pico, ocorre por meio de uma cinética de segunda ordem, com retas de tendência com valores de R^2 superiores a 0,90. Apenas a condição do estudo da temperatura de 80 °C destoou do comportamento observado, com o modelo para reação de ordem zero sendo o mais adequado para sua descrição, um dado consistente com o consolidado na literatura para a prevalência de reações radiculares em reações de despolimerização a temperaturas mais elevadas, condizentes com uma reação de ordem zero como observado.

O estudo cinético da despolimerização ultrassônica da amostra de galactomanana da goma guar demonstrou a eficiência do modelo proposto para a descrição do processo de despolimerização ultrassônica para uma concentração e tempo de sonicação maiores, proporcionando uma evidência para constatada a aplicabilidade do modelo na descrição do processo de despolimerização ultrassônica.

Por tanto, demonstrou-se que o modelo para cinética de segunda ordem é um modelo adequado para a cinética de despolimerização, por mecanismo físico, da galactomanana estudada.

REFERÊNCIAS

- ALAM, N. H.; MEIER, R.; SCHNEIDER, H.; SARKER, S. A.; BARDHAN, P. K.; MAHALANABIS, D.; FUCHS, G. J.; GYR, N. Partially hydrolyzed guar gum supplemented oral rehydration solution in the treatment of acute diarrhea in children. **Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition**, n. 31, p. 503-507, 2000.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. N. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado espécies vegetais úteis. **Planaltina: EMBRAPA-CPAC**, p. 464, 1998.
- BARAK, S.; MUDGIL, D. Locust bean gum: Processing, properties and food applications—a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 66, p. 74–80, 2014.
- DU, B.; JEEPIPALI, S. P. K.; XU, B. Critical review on alterations in physiochemical properties and molecular structure of natural polysaccharides upon ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 90, 2022.
- CASTRO, R. R.; FEITOSA, J. P. A.; CUNHA, P. L. R.; ROCHA, F. A. C. Analgesic activity of a polysaccharide in experimental osteoarthritis in rats. **Clinical Rheumatology**, n. 26, 2007.
- 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**, n. 83, 2011.
- COSTA, A. KAROLINA M.; PALERMO, L. C. M.; MANSUR, C. R. E. Galactomananas obtidas a partir de fontes cultivadas no brasil: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas Da Ciência e Tecnologia**, v. 11, p, 1984-5693, 2019.
- CUNHA, P. L. R. **Desenvolvimento de polissacarídeos com ação terapêutica em osteoartrite**. 2006. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- CUNHA, P. L. R.; CASTRO, R. R.; ROCHA, F. A. C.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Low viscosity hydrogel of guar gum: Preparation and physicochemical characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 37, p. 99–104, 2005.
- CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C. M. DE; FEITOSA, J. P. A. Purification of guar gum for biological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 41, p. 324–331, 2007.
- CUNHA, P. L. R.; VIEIRA, Í. G. P.; ARRIAGA, Â. 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**, n. 23, p. 880–885, 2009a.
- CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, n. 32, 2009b.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, n. 9, 2008.

CUI, R.; ZHU, F. Ultrasound modified polysaccharides: A review of structure, physicochemical properties, biological activities and food applications. **Trends in Food Science and Technology**, n. 107, p. 491–508, Elsevier Ltd. 2021.

FLORA BRASILIENSIS SITE (2008). Disponível em: <http://florabrasiliensis.cria.org.br>. Acesso em: 2 agosto 2023.

FERREIRA, F. V. **Galactomanana reticulada de sementes de Peltogyne Confertiflora: uma eficiente matriz cromatográfica de afinidade para isolar lectinas galactose-ligantes**. 2021. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal do Ceará, Sobral, 2021.

ELANGO VAN, S. M.; MUTHU KUMAR, S.; SINDHU, V.; MAHENDIRAN, B.; MUTHUSAMY, S.; KRISHNAKUMAR, G. S. Extraction, characterization and biological activity of Galactomannan rich endosperm of *Borassus flabellifer* (Linn.) suitable for bio fabrication of tissue scaffolds. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 251, 2023.

GOGATE, P. R.; MUJUMDAR, S.; PANDIT, A. B. Large-scale sonochemical reactors for process intensification: Design and experimental validation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, n. 78, p. 685–693, 2003.

GOGATE, P. R.; PRAJAPAT, A. L. Depolymerization using sonochemical reactors: A critical review. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 27, p. 480–494, Elsevier B.V., 2015.

GOMES, R. F.; LIMA, L. R. M.; FEITOSA, J. P. A.; PAULA, H. C. B.; DE PAULA, R. C. M. Influence of galactomannan molar mass on particle size galactomannan-grafted-poly-N-isopropylacrylamide copolymers. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 156, p. 446–453, 2020a.

GOMES, R. F. **Efeito da massa molar da galactomanana de *Dimorphandra gardneriana* na formação de nanopartículas de copolímeros de galactomanana/poli-N-isopropilacrilamida**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

JAMIR, K.; BADITHI, N.; VENUMADHAV, K.; SESHAGIRIRAO, K. Characterization and comparative studies of galactomannans from *Bauhinia vahlii*, *Delonix elata*, and *Peltophorum pterocarpum*. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 134, p. 498–506, 2019.

JAMIR, K.; BADITHI, N.; VENUMADHAV, K.; SESHAGIRIRAO, K. Characterization and comparative studies of galactomannans from *Bauhinia vahlii*, *Delonix elata*, and *Peltophorum Pterocarpum*, **J. Biol. Macromol**, n. 134, p. 498–506, 2019.

KIAN-POUR, N.; YILDIRIM-YALCIN, M.; KURT, A.; OZMEN, D.; TOKER, O. S. A review on latest innovations in physical modifications of galactomannans. **Food Hydrocolloids**, n. 138. Elsevier B.V., 2023.

KUMAR, P.; KUMARI, K.; CHOPRA, H. K.; KAUR, N. Sonochemical and thermal modification of guar gum: A comparative analysis. **Materials Today: Proceedings**, n. 68, 2022.

LÉA, J.; SILVEIRA, M.; MARI, T.; BRESOLIN, B. Pharmaceutical use of galactomannans. **Quim. Nova**, n. 34, 2011.

LANDIM, L. P.; G. M. COSTA, J. *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (Fava d'anta) - Uma abordagem etnobotânica e riscos de extinção. **Revista Da Biologia**, n. 9, p. 6–11, 2012.

LAVAZZA, M.; FORMANTICI, C.; LANGELLA, V.; MONTI, D.; PFEIFFER, U.; GALANTE, Y. M. Oxidation of galactomannan by laccase plus TEMPO yields an elastic gel. **Journal of Biotechnology**, n. 156, p. 108–116, 2011.

LÓPEZ-FRANCO, Y. L.; CERVANTES-MONTAÑO, 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**, n. 30, p. 656–660, 2013.

LI, R.; FEKE, D. L. Rheological and kinetic study of the ultrasonic degradation of locust bean gum in aqueous saline and salt-free solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 27, p. 334–338, 2015.

LI, R.; TANG, N.; JIA, X.; NIRASAWA, S.; BIAN, X.; ZHANG, P.; CHENG, Y. Isolation, physical, structural characterization and in vitro prebiotic activity of a galactomannan extracted from endosperm splits of Chinese *Sesbania cannabina* seeds. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 162, p. 1217–1226, 2020.

LU, S. Gastric acid-response chitosan/alginate/tilapia collagen peptide composite hydrogel: protection effects on alcohol-induced gastric mucosal injury. **Carbohydrate Polymers**, n. 277, p. 118816, 2022.

MONTEIRO, A. A. S. (2009); **Síntese e caracterização de géis de galactomanana de Fava D'anta (*Dimorphandra gardneriana*) para aplicação biológica**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MITTAL, N.; MATTU, P.; KAUR, G. Extraction and derivatization of *Leucaena leucocephala* (Lam.) galactomannan: Optimization and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 92, p. 831–841, 2016.

NETO, E. D.; MACIEL, J. D.; CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Preparation and characterization of a chemically sulfated cashew gumpolysaccharide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n. 22, p. 1953–1960, 2011.

PIRES, N. R.; CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; JAMACARU, F. V. F.; MORAES FILHO, M. O. Viscoelásticos oftálmicos: comparação entre os comerciais

e formulações de galactomanana de *Dimorphandra gardneriana*. **Química Nova**, n. 33, p. 1709, 2010.

PRAJAPATI, V. D.; JANI, G. K., MORADIYA, N. G., RANDERIA, N. P.; NAGAR, B. J.; NAIKWADI, N. N.; VARIYA, B. C.. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 60, p. 83–92, 2013.

POLLARD, M. A.; FISCHER, P.; WINDHAB, E. J. Characterization of galactomannans derived from legume endosperms of genus *Sesbania* (Fabaceae). **Carbohydrate Polymers**, n. 84, p. 550–559, 2011.

POLLARD, M. A.; KELLY, R.; FISCHER, P. A.; WINDHAB, E. J.; EDER, B.; AMADÒ, R. Investigation of molecular weight distribution of LBG galactomannan for flours prepared from individual seeds, mixtures, and commercial samples. **Food Hydrocolloids**, n. 22, p. 1596–1606, 2008.

PRICE, G. J.; SMITH, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene. **Polymer**, n. 34, p. 4111–4117, 1993.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Intensification of degradation of guar gum: Comparison of approaches based on ozone, ultraviolet and ultrasonic irradiations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, n. 98, p. 165–173, 2015a.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Intensification of depolymerization of aqueous guar gum using hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, n. 93, p. 1–9, 2015.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Depolymerization of guar gum solution using different approaches based on ultrasound and microwave irradiations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, n. 88, 2015c.

PRAJAPAT, A. L.; SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted enzymatic depolymerization of aqueous guar gum solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 29, p. 84–92, 2016.

PANTOJA, P. S. **Fração polissacarídica hidrossolúvel da casca de *Ximenia americana* apresenta efeito gastroprotetor com inibição da migração de neutrófilos em modelo de lesão gástrica induzida por indometacina em camundongos**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Fisiológicas) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2015.

PRICE, G. J.; SMITH, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene. **Polymer**, n. 34, p. 4111–4117, 1993.

PIRES, N. R.; DA CUNHA, P. L. R.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; JAMACARU, F. V. F.; MORAES FILHO, M. O. Viscoelásticos oftálmicos: comparação entre os comerciais e formulações de galactomanana de *Dimorphandra gardneriana*. **Quim. Nova**, n. 33, 2010.

PRÉ, M.; CAILLET, V.; SOBILO, J.; MCCARTHY, J. Characterization and expression analysis of genes directing galactomannan synthesis in coffee. **Annals of Botany**, n. 102, p. 207–220, 2008.

PAULA, R. C. M. DE; PAULA, H. C. B. DE; FEITOSA, J. P. DE A. (ORG). **Polissacarídeos da biodiversidade brasileira**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2018. 336 p. (Coleção Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/30349>. Acesso em: 25 Julho de 2023

RIBEIRO-SILVA, S., SCARIOT, A.; de MEDEIROS, M. B. Uso e Práticas de Manejo de Faveira (*Dimorphandra gardneriana* Tul.) na Região da Chapadado Araripe, Ceará Implicações Ecológicas e Sócio-Econômicas. **Biodiversidade Brasileira**, n. 2, p. 65–73, 2012.

RODRIGUEZ-CANTO, W.; CHEL-GUERRERO, L.; FERNANDEZ, V. V. A.; AGUILAR-VEGA, M. Delonix regia galactomannan hydrolysates: Rheological behavior and physicochemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, n. 206, p. 573–582, 2019.

SOARES, B. DA S., DE CARVALHO, C. W. P.; GARCIA-ROJAS, E. E. Optimization of the ultrasonic treatment for Tara gum using response surface methodology. **Polimeros**, n. 33, 2023.

SALARBASHI, D., BAZELI, J.; FAHMIDEH-RAD, E. Fenugreek seed gum: Biological properties, chemical modifications, and structural analysis—A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 138, p. 386–393, 2019.

LIYANAGE, S.; ABIDI, N.; AULD, D.; MOUSSA, H. Chemical and physical characterization of galactomannan extracted from guar cultivars (*Cyamopsis tetragonolobus* L.). **Ind. Crop**, n. 15, p. 388–396, 2015.

SANTOS, M. B.; ISABEL, I. C. A.; GARCIA-ROJAS, E. E. Ultrasonic depolymerization of aqueous tara gum solutions: Kinetic, thermodynamic and physicochemical properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. 102, p. 4640–4646, 2022.

SANTOS, M. B.; GARCIA-ROJAS, E. E. Recent advances in the encapsulation of bioactive ingredients using galactomannans-based as delivery systems. **Food Hydrocolloids**, n. 118, 2021.

SAVITHA PRASHANTH, M. R.; PARVATHY, K. S.; SUSHEELAMMA, N. S.; HARISH PRASHANTH, K. V.; THARANATHAN, R. N.; CHA, A.; ANILKUMAR, G. Galactomannan esters-A simple, cost-effective method of preparation and characterization. **Food Hydrocolloids**, n. 20, p. 1198–1205, 2006.

SHOBHA, M. S.; VISHU KUMAR, A. B.; THARANATHAN, R. N.; KOKA, R.; GAONKAR, A. K. Modification of guar galactomannan with the aid of *Aspergillus niger* pectinase. **Carbohydrate Polymers**, n. 62, p. 267–273, 2005.

TIWARI, B.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; O'DONNELL, C. P.; CULLEN, P. J. Rheological properties of sonicated guar, xanthan and pectin dispersions. **International Journal of Food Properties**, n. 13, p. 223–233, 2010.

TSAIH, M. L.; TSENG, L. Z.; CHEN, R. H. Effects of removing small fragments with ultrafiltration treatment and ultrasonic conditions on the degradation kinetics of chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, n. 86, p. 25–32, 2004.

THOMBARE, N.; MAHTO, A.; SINGH, D.; CHOWDHURY, A. R.; ANSARI, M. F. Comparative FTIR Characterization of Various Natural Gums: A Criterion for Their Identification. **Journal of Polymers and the Environment**, 2023.

VILARÓ, P.; BENNADJI, Z.; BUDELLI, E.; MOYNA, G.; PANIZZOLO, L.; FERREIRA, F. Isolation and characterization of galactomannans from *Prosopis affinis* as potential gum substitutes. **Food Hydrocolloids**, n. 77, p. 711–719, 2018.

DOS SANTOS, V. R.; SOUZA, B. W.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A.; CERQUEIRA, M. A. Relationship between galactomannan structure and physicochemical properties of films produced thereof. **J. Food Sci. Technol**, n. 52, p. 8292–8299, 2015.

XIAO, J.; CHEN, X.; ZHAN, Q.; ZHONG, L.; HU, Q.; ZHAO, L. Effects of ultrasound on the degradation kinetics, physicochemical properties and prebiotic activity of *Flammulina velutipes* polysaccharide. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 82, 2022.

XIAO, R.; GRINSTAFF, M. W. Chemical synthesis of polysaccharides and polysaccharide mimetics. **Progress in Polymer Science**, n. 74, p. 78–116, 2017.

WU, Y.; DING, W.; JIA, L.; HE, Q. The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*). **Food Chemistry**, n. 168, p. 366–371, 2015.

WANG, X.; MAJZOBI, M.; FARAHNAKY, A. Ultrasound-assisted modification of functional properties and biological activity of biopolymers: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 65, 2020.

WU, T.; ZIVANOVIC, S.; HAYES, D. G.; WEISS, J. Efficient reduction of chitosan molecular weight by high-intensity ultrasound: Underlying mechanism and effect of process parameters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 56, p. 5112–5119, 2008.

YADAV, H.; MAITI, S. Research progress in galactomannan-based nanomaterials: Synthesis and application. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 163, p. 2113–2126, 2020.

ZOU, Q.; PU, Y.; HAN, Z.; FU, N.; LI, S.; LIU, M., *et al.* Ultrasonic degradation of aqueous dextran: Effect of initial molecular weight and concentration. **Carbohydrate Polymers**, n. 90, p. 447–451, 2012.

ZHANG, Z.; WANG, H.; CHEN, T.; ZHANG, H.; LIANG, J.; KONG, W.; YAO, J.; ZHANG, J.; WANG, J. Synthesis and structure characterization of sulfated galactomannan from fenugreek gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 125, p. 1184–1191, 2019.