



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
2.1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica
Mestrado-Doutorado



**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO COMO
AGENTE RETICULANTE NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE
GALACTOMANANA DE *Prosopis juliflora* (Sw.) DC.**

por

Kerolayne Santos Leite

*Tese de Doutorado apresentado à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do Título de Doutora.*

Kerolayne Santos Leite

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE
RETICULANTE NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE
GALACTOMANANA DE *Prosopis juliflora* (Sw.) DC.**

Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutora.

Orientador: Profa. Dra. Kelly Cristiane Gomes

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L533i Leite, Kerolayne Santos.

Influência da adição de ácido cítrico como agente reticulante nas propriedades de filmes de galactomanana de *Prosopis juliflora* (Sw.) Dc / Kerolayne Santos Leite. - João Pessoa, 2024.
73 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes da Silva.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Engenharia mecânica. 2. Galactomanana - Filmes biodegradáveis. 3. Embalagens de alimentos. 4. Reticulação. I. Silva, Kelly Cristiane Gomes da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE RETICULANTE NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE GALACTOMANANA DE *Prosopis juliflora* (Sw.) DC.

por

KEROLAYNE SANTOS LEITE

Tese aprovada em 24 de maio de 2024

Documento assinado digitalmente
 **KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA**
Data: 19/06/2024 12:53:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Orientador – UFPB

Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Examinador Interno – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **SANDRO MARDEN TORRES**
Data: 05/07/2024 16:07:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Examinador Interno – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **CHRYSTIAN GREGORIO MEDEIROS DE LIMA**
Data: 27/05/2024 11:34:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Chrystian Gregório Medeiros de Lima
Examinador Externo – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **JOELDA DANTAS**
Data: 27/05/2024 15:41:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Joelda Dantas
Examinador Externo – UFPB

Documento assinado digitalmente
 **RENNAN PEREIRA DE GUSMAO**
Data: 29/05/2024 14:44:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão
Examinador Externo – UFCG

Emitido em 24/05/2024

FOLHA Nº 01/2024 - CEAR - DEER (18.55)
(Nº do Documento: 1)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 01/11/2024 10:16)
DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
2015851

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: **1**,
ano: **2024**, documento (espécie): **FOLHA**, data de emissão: **25/10/2024** e o código de verificação: **48fa313750**

Dedico este trabalho a minha mãe, Cleonice Santos por todo amor, paciência, motivação e compreensão durante toda essa etapa da minha vida.

A toda a minha família e aos meus amigos, pela confiança e incentivo na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida e que com seu amor e grandeza ilumina meu caminho.

A professora, orientadora e amiga Kelly Cristiane Gomes, pelos ensinamentos transmitidos, pelo carinho, confiança, motivação e acreditar no meu potencial para desenvolver este trabalho, minha eterna gratidão.

Aos operadores dos equipamentos utilizados para análise das matérias primas e dos filmes, meu muito obrigado pela paciência e dedicação para obtenção de resultados precisos, em especial a Fábio, Meyson, Breno, Alex, Rebeca, Laís e Tayse.

A todos os professores da Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, que com seus ensinamentos contribuíram para a realização deste trabalho.

As minhas amigas de curso e da vida, Jéssica Felipe do Nascimento e Gabriela Galvão, pela amizade, apoio, pela colaboração e parceria em todos os momentos durante a realização deste trabalho.

A meu esposo José Honório Lopes, pelo amor, carinho, dedicação e incentivos na realização deste trabalho e em todos os momentos de minha vida e sem cuja presença este não seria possível.

A minha mãe Cleonice Santos Leite, pela sua eterna dedicação e amor, com o qual sempre me levaram a todas realizações e a minha avó Severina Maria das Neves e a minha irmã Kizzy Santos Leite meu carinho todo especial pela fé e amor a mim sempre dedicados.

Aos demais familiares e amigos, obrigado pelo companheirismo.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho e acreditaram na minha capacidade de vencer mais essa etapa da vida.

LEITE, K. S. **Influência da adição de ácido cítrico como agente reticulante nas propriedades de filmes de galactomanana de *prosopis juliflora* (sw.) DC.** João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, maio de 2024. 72f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

Os bioplásticos sintetizados a partir de polissacarídeos apresentam baixas propriedades físicas e mecânicas em comparação aos polímeros sintéticos. A utilização de ácido cítrico como agente reticulante tem sido investigada como estratégia para melhorar as propriedades desses biopolímeros. Nesse sentido, esse trabalho teve por objetivo avaliar a influência do ácido cítrico em filmes biodegradáveis de galactomanana de *Prosopis juliflora* (Sw) DC. Inicialmente a galactomanana-GAL foi obtida por extração etanólica e caracterizada em relação ao rendimento, granulometria e ressonância magnética nuclear (RMN). Após, a goma foi utilizada como matriz polimérica na produção de filmes biodegradáveis, juntamente com o amido de milho-AM, glicerina-GLI e ácido cítrico-AC, resultando em sete formulações F1 (80%Am,20%Ac), F2(70%Am10%Ac20%Gli), F3 (80%Gal,20%Gli), F4(70%Gal, 10%Ac,20%Gli), F5(60%Gal,20%Ac,20%Gli), F6(40%Am,30%Gal,10%Ac,20%Gli) e F7(40%Am,30%Gal,20%Ac, 20%Gli). A GAL e os filmes foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-VIS), Resistência a Tração, Ângulo de Contato, Reologia, Potencial Zeta, Rugosidade, Análise Térmica (TG/DSC), após foram utilizadas na conservação de acerolas. O rendimento da GAL foi de 11,68% e apresentou sistema polidisperso de distribuição de partículas com razão manose: galactose de 1,81, que comprova a dificuldade de solubilidade da goma. Os filmes apresentaram natureza semicristalina e a adição do AC como agente reticulante nas formulações F4, F5, F6 E F7 foi verificada na formação da ligação éster caracterizado pela faixa espectral em torno de 1720 cm^{-1} no FTIR, além disso, estes, apresentaram baixa intensidade de absorção ultravioleta, aumento na taxa de alongamento, aumento da hidrofiliabilidade, rugosidade e estabilidade térmica. Ao serem aplicados como revestimento em acerolas, as formulações F4, F5, F6 e F7 reduziram a taxa de perda de massa aumentando o tempo de conservação da fruta. Os resultados obtidos comprovam a influência positiva do ácido cítrico como agente reticulante nas propriedades de filmes de galactomanana de *Prosopis juliflora* (Sw) DC.

Palavras-chave: Técnicas de caracterização, galactomanana, filmes biodegradáveis, reticulação.

LEITE, K. S. **Influência da adição de ácido cítrico como agente reticulante nas propriedades de filmes de galactomanana de *prosopis juliflora* (sw.)** Dc. João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, maio de 2024. 72f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

The bioplastics synthesized from polysaccharides have low physical and mechanical properties compared to synthetic polymers. The use of citric acid as a crosslinking agent has been investigated as a strategy to improve the properties of these biopolymers. In this context, the objective of this study was to evaluate the influence of citric acid on biodegradable films made from *Prosopis juliflora* (Sw) DC galactomannan. Initially, the galactomannan (GAL) was obtained by ethanol extraction and characterized in terms of yield, granulometry, and nuclear magnetic resonance (NMR). Then, the gum was used as a polymeric matrix in the production of biodegradable films, along with corn starch (AM), glycerol (GLI), and citric acid (CA), resulting in seven formulations: F1 (80% AM, 20% CA), F2 (70% AM, 10% CA, 20% GLI), F3 (80% GAL, 20% GLI), F4 (70% GAL, 10% CA, 20% GLI), F5 (60% GAL, 20% CA, 20% GLI), F6 (40% AM, 30% GAL, 10% CA, 20% GLI), and F7 (40% AM, 30% GAL, 20% CA, 20% GLI). GAL and the films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometry, tensile strength, contact angle, rheology, zeta potential, roughness, and thermal analysis (TG/DSC). They were then used in the preservation of acerola fruits. The yield of GAL was 11.68%, and it showed a polydisperse particle distribution system with a mannose:galactose ratio of 1.81, which indicates the difficulty of gum solubility. The films showed a semi-crystalline nature, and the addition of citric acid as a crosslinking agent in formulations F4, F5, F6, and F7 was confirmed by the formation of ester bonds, characterized by the spectral band around 1720 cm⁻¹ in the FTIR. Additionally, these films showed low ultraviolet absorption intensity, increased elongation rate, higher hydrophilicity, roughness, and thermal stability. When applied as a coating on acerolas, formulations F4, F5, F6, and F7 reduced the mass loss rate, increasing the fruit's shelf life. The results obtained confirm the positive influence of citric acid as a crosslinking agent on the properties of *Prosopis juliflora* (Sw) DC galactomannan films.

Keywords: Characterization techniques, galactomannan, biodegradable films, crosslinking.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Objetivo geral.....	13
1.2 Objetivos específicos.....	13
CAPÍTULO II.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Algaroba (<i>Prosopis Juliflora</i> (Sw.) DC.).....	14
2.2 Galactomanana.....	16
2.3 Propriedades de filmes biodegradáveis a base de galactomanana.....	18
2.4 Agentes de reticulação.....	20
CAPÍTULO III.....	24
3 METODOLOGIA.....	24
3.1 Beneficiamento das vagens de algaroba (<i>Prosopis Juliflora</i>).....	24
3.2 Extração de galactomanana.....	24
3.3 Elaboração de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba adicionais por agente reticulante.....	25
3.4 Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais.....	27
3.4.1 Rendimento de galactomanana.....	27
3.4.2 Análise granulométrica.....	28
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear- RMN.....	28
3.4.4 Difração de Raios X (DRX)	28
3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.4.6 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	29
3.4.7 Propriedades Mecânicas.....	29
3.4.8 Determinação do ângulo de contato.....	29
3.4.9 Reologia.....	30

3.4.10	Potencial Zeta.....	30
3.4.11	Rugosidade.....	30
3.4.12	Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
3.4.13	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	31
3.4.14	Revestimento dos frutos da acerola (<i>Malpighia emarginata</i>).....	31
3.4.15	Perda de massa das acerolas revestidas.....	32
3.4.16	Análise Estatística.....	32
CAPÍTULO IV.....		33
4	RESULTADOS.....	33
4.1	Rendimento da galactomanana extraída.....	33
4.2	Granulometria.....	33
4.3	Ressonância Magnética Nuclear - RMN.....	36
4.4	Difração de Raios X (DRX).....	37
4.5	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.6	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS).....	43
4.7	Propriedades mecânicas.....	45
4.8	Determinação do ângulo de contato.....	46
4.9	Estudo reológico das soluções filmogênicas.....	49
4.10	Potencial Zeta.....	50
4.11	Rugosidade.....	52
4.12	Análise termogravimétrica (TGA).....	55
4.13	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	57
4.14	Perda de massa.....	60
CAPÍTULO V.....		62
5	CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS.....		63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constituintes do fruto da algaroba: (a) vagem; (b) cápsula; (c) sementes.	15
Figura 2 - Estrutura molecular da galactomanana.	17
Figura 3 - Arranjos possíveis de unidades de galactose (G) na cadeia de manose (M) de galactomananas com proporção de 2:1.	17
Figura 4 - Mecanismo proposto para a reticulação covalente entre um ácido dicarboxílico e um polissacarídeo.	22
Figura 5 - Fluxograma de extração da galactomanana de <i>Prosopis juliflora</i>	25
Figura 6 - Concentração das soluções para produção dos filmes biodegradáveis.	27
Figura 7 - Curva de distribuição granulométrica da galactomanana de algaroba (GAL).	36
Figura 8 - Curva de distribuição granulométrica do amido de milho (AM)	34
Figura 9 - Curva de distribuição granulométrica do ácido cítrico (AC).	35
Figura 10 - Espectro de RMN de ¹ H (400Mz, D ₂ O) para galactomanana de algaroba (GAL)..	35
Figura 11 - Difratoograma das matérias primas GAL, AM e AC.	38
Figura 12 - Difratoogramas dos filmes produzidos.	39
Figura 13 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier das matérias-primas GAL, AM e AC.	41
Figura 14 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.	42
Figura 15 - Espectro de UV-Vis das matérias-primas GAL, AM e AC.	43
Figura 16 - Espectro de UV-VIS dos filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.	44
Figura 17 - Imagens capturadas na determinação do ângulo de contato para os filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.	47
Figura 18 - Viscosidade das soluções filmogênicas.	49
Figura 19 - Imagens capturadas na análise de rugosidade dos filmes	54
Figura 20 - Análise termogravimétrica das matérias-primas	56
Figura 21 - Análise Termogravimétrica dos filmes com e sem ácido cítrico	57
Figura 22 - Termograma das matérias-primas	58
Figura 23 - Termogramas dos filmes com e sem ácido cítrico	59
Figura 24 - Perda de massa das acerolas cobertas com as soluções filmogênicas F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração das soluções para a produção dos filmes reticulados ou não com ácido cítrico	26
Tabela 2 – Tensão de Ruptura e alongamento dos filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.	45
Tabela 3 – Valores de ângulo de Contato (CA) para os filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.	47
Tabela 4 – Potencial Zeta das soluções filmogênicas	51
Tabela 5 – Parâmetros de rugosidade dos filmes	52

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país de rica biodiversidade e nos últimos anos, a procura por novos materiais em substituição aos produtos derivados de recursos fósseis tem ganhado destaque e a biomassa apresenta-se como potencial insumo para várias aplicações industriais, através de processos de transformação capazes de gerar biocombustíveis, biofertilizantes, biopolímeros e hidrogéis (Iravani, 2020).

A biomassa é composta por polímeros naturais como os polissacarídeos cuja degradação resulta da ação de organismos vivos como bactérias, fungos e algas, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos. De acordo com Babaremu, Oladijo e Akinlabi (2023), esses polímeros fazem parte do metabolismo energético de plantas (amido) e animais (glicogênio), da estrutura de células vegetais (celulose, pectina) ou do esqueleto de insetos e outros animais (quitina) e apresentam boas propriedades para aplicação em embalagens.

No entanto, vários aspectos devem ser avaliados antes do uso comercial dessas matérias primas como embalagens para produtos alimentícios, principalmente quando destinadas a alimentos *in natura* como frutas e vegetais, devido a processos metabólicos do fruto que podem interagir negativamente com os materiais da embalagem modificando as propriedades físicas, mecânicas e térmicas, contribuindo para o crescimento de microrganismos e consequentemente diminuindo a vida útil dos alimentos embalados (Olawuyi; Kim; Lee, 2021).

Deste modo, diversas pesquisas têm sido realizadas a fim de desenvolver embalagens comestíveis que possam ser consumidas junto com os alimentos, reduzindo a necessidade de descarte de resíduos (Nair; Trafialek; Kolanowski, 2023). O desenvolvimento deste tipo de embalagem é de interesse da indústria, uma vez que, fornecem uma barreira semipermeável que minimizam a transferência de umidade, trocas gasosas e impedem os processos metabólicos associados à deterioração dos alimentos (Kumar *et al.*, 2023).

Na fabricação de embalagens comestíveis normalmente são utilizados biopolímeros a base de polissacarídeos como quitosana, amido, alginato, galactomanana e carragenato. Porém, as galactomananas despertam a atenção por apresentarem monossacarídeos que em

contato com água, formam soluções de elevada viscosidade em baixas concentrações, exibem propriedades espessantes, aglutinantes e estabilizantes (Sharma *et al.*, 2020).

Este biopolímero no desenvolvimento de formulações filmogênicas quando submetidos a processos de aquecimento não altera a estrutura original dos monossacarídeos, e como resultado melhora as propriedades reológicas, bem como, a capacidade de retenção de umidade dos filmes produzidos (Chel-Guerrero *et al.*, 2024). Comportamento inverso é observado em filmes formados por amido que sofrem modificações nos seus constituintes, em virtude da baixa estabilidade térmica decorrente da proximidade de valores de fusão e de decomposição térmica do amido (Chen; Xiong; Gao, 2018).

Dentro desse contexto, as galactomananas extraídas de sementes de *Prosopis juliflora* (Sw.) DC., popularmente conhecida como algarobeira, vem se destacando como fonte alternativa e sustentável para produção de biofilme. A algarobeira é uma planta de porte médio tradicional da região Nordeste, cultivada em regiões áridas e semiáridas, cujo frutos são em forma de vagem que apresentam em seu interior sementes cobertas por material fibroso (cápsulas) e ricas em açúcares (Edrisi; Keblawy; Abhilash, 2020).

Biofilmes de galactomananas apresentam boas propriedades de barreira a gases, evitando a perda de qualidade e em alguns casos, inibindo o crescimento microbiano (Beigomi *et al.*, 2018). Porém, algumas limitações tecno-funcionais como baixa barreira ao vapor de água e alta hidrofobicidade vêm limitando a aplicação de filmes de galactomanana em escala industrial. Atualmente, várias estratégias vêm sendo desenvolvidas para superar essas limitações, como por exemplo, a introdução de substâncias reticulantes na matriz filmogênica. Essas substâncias são capazes de se ligarem fortemente aos polímeros da matriz formando uma rede tridimensional estável e resultando em estabilidade térmica e melhoria na resistência mecânica dos filmes (Zhao *et al.*, 2019).

Muitos trabalhos relatam Zhao *et al.* (2019), Cavalcante *et al.* (2020), Garg *et al.* (2023) a utilização de glutaraldeído como agente reticulante em filmes de galactomananas, porém, por apresentarem potencial carcinogênico, tóxico e inflamatório se tornam inviáveis para aplicação em embalagens de alimentos. Por outro lado, o ácido cítrico, é uma substância atóxica, encontrada naturalmente em frutas cítricas, que apresentam grupos carboxilas e hidroxilas que são muito utilizadas para melhorar as propriedades técnico funcionais em filmes de amido (Zhang *et al.*, 2023).

Na literatura não são encontrados estudos reportando a aplicação de ácido cítrico como agente reticulante em filmes de galactomanana de *Prosopis juliflora* (Sw.) DC., portanto, para

compreender as interações e propriedades existentes e fenômenos que ocorrem durante este processo, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de ácido cítrico como agente reticulante nas propriedades de filmes de galactomananas de algaroba.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da adição de ácido cítrico nas propriedades de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw) DC.)

1.2 Objetivos específicos

- (i) Avaliar o rendimento e composição físico-química da galactomanana extraída de vagens de algaroba;
- (ii) Avaliar a influência do ácido cítrico nas características físico-químicas, óticas, mecânicas, microestruturais e térmicas dos filmes produzidos;
- (iii) Avaliar o desempenho das soluções filmogênicas como revestimento na conservação de acerola (*Malpighia emarginata*).

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)

O semiárido nordestino é uma região que desde o período colonial é conhecido por baixos índices pluviométricos e frequente períodos de estiagem, além de problemas climáticos, a escassez de recursos, problemas econômicos e sociais sempre envolveram a região semiárida nordestina (Marques *et al.*, 2020). Nessa conjuntura, diversas abordagens para solucionar estes problemas regionais foram e são propostas diariamente.

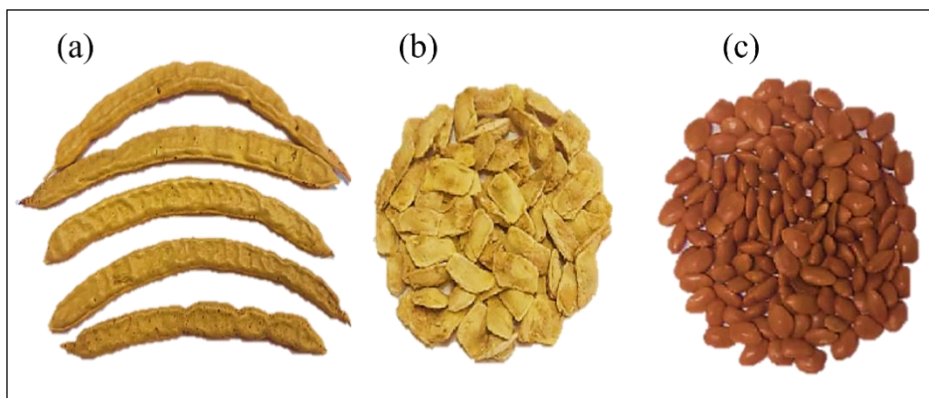
Algumas espécies vegetais apresentam potencial para se desenvolverem nesses ambientes nativos de longos períodos de estiagem como é o caso da *Prosopis juliflora* (Sw) D.C. popularmente conhecida como algarobeira, algaroba ou algarobo, espécie pertencente à família Leguminosae, do gênero das *Prosopis* que apresentam resistência elevada ao estresse hídrico, são fixadoras de nitrogênio no solo e possuem resistência a solos com altos teores de salinidade (Hameed *et al.*, 2021). Por tais motivos, despertaram o interesse para os povos de regiões áridas e semiáridas contribuindo para o desenvolvimento econômico, reflorestamento, paisagismo e sombreamento das zonas rurais e urbanas.

A algaroba foi introduzida no Brasil por volta de 1942 em Serra Talhada, sertão de Pernambuco, com sementes originárias do Peru (Hussain *et al.*, 2021). Pouco tempo depois, em 1948, a região de Angicos no Rio Grande do Norte também recebeu sementes de algaroba provenientes do Peru e do continente africano com objetivo de aumentar a disponibilidade de recursos naturais do semiárido e através de incentivos governamentais e do Ministério da Agricultura, a partir de 1951, houve uma dispersão da algaroba para os Estados do Piauí, Ceará e Paraíba por meio do fornecimento de sementes e mudas para produtores, prefeitos e técnicos (Lemos *et al.*, 2023). De acordo com Prasad e Tewari (2024), em média 90 mil hectares de *Prosopis juliflora* (Sw) D.C foram implantados, em especial, nas regiões entre Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco.

Sobre as árvores de algaroba, elas apresentam altura entre 6 e 18 m, com a presença de raiz pivotante ou axial capaz de buscar nutrientes e água em grandes profundidades, além de exibir caule retorcido, espinhoso e com folhas compostas bipinadas e inflorescências em espigas axiliares. Em relação ao fruto, a algaroba apresenta-se na forma de vagens, que

medem aproximadamente 20 cm de comprimento e entre 1 e 2 cm de largura com depressões entre as sementes e são compostas de epicarpo coriáceo, de cor amarelo-claro; mesocarpo carnoso e rico em sacarose (mais de 30%); o endocarpo é lenhoso e forma uma cápsula resistente que protege as sementes (Ukande *et al.*, 2019). Pode-se observar na Figura 1 os constituintes do fruto da algaroba.

Figura 1 – Constituintes do fruto da algaroba: (a) vagem; (b) cápsula; (c) sementes.



Fonte: Elaborada pela autora, 2024.

Devido ao elevado poder calorífico relacionado ao caule e a grande quantidade de nutrientes, como carboidratos, proteínas e minerais presentes nas vagens de algaroba, a planta apresenta potencial para produção de diversos produtos como carvão vegetal, produção de álcool, melão, bolos e pães (Lemos *et al.*, 2023).

Porém, por serem protegidas por material resistente e fibroso, as sementes de algaroba são facilmente propagadas pelos animais, que após a digestão, eliminam as capsulas no solo, fazendo assim, com que novas mudas apareçam. Devido a diminuição de investimentos e falta de informação acerca da adequada propagação da algaroba, ao longo dos anos, aspectos negativos relacionados a espécie começaram a surgir e a planta passou a ser vista como erva daninha (Hussain *et al.*, 2021). Diante do exposto, Pasha e Reddy (2024) relatam a importância do manejo adequado da espécie para contenção e aproveitamento das potencialidades da espécie.

De acordo Pasha e Reddy (2024), dependendo do manejo e da zona bioclimática onde estão localizados os plantios de algaroba, uma única árvore pode produzir cerca de 70 kg de vagens por ano com rendimento bruto em torno de US\$ 12 a 22 milhões de dólares.

Algumas empresas, como a RIOCON - Fazendas Reunidas Rio de Contas Ltda, localizada no sertão da Bahia, destacam-se pelo cultivo e manejo adequado desta espécie e vêm ganhando notoriedade na produção de ração animal e carvão vegetal, gerando renda e

desenvolvimento para as famílias da região (Riocon, 2021). Iniciativas como estas vêm sendo destacadas pelos pesquisadores, objetivando também, a utilização da algaroba para a alimentação humana (Cavalcante *et al.*, 2019; Montemayor *et al.*, 2019).

Estudos elaborados por Olawuyi, Kim e Lee (2021), ao realizarem o beneficiamento das vagens de algaroba, encontraram um polissacarídeo chamado galactomanana que se caracteriza por apresentar alta massa molecular, capaz de formar soluções altamente viscosas em baixas concentrações, a partir daí, o interesse acerca da utilização deste polissacarídeo invadiu diversos segmentos da área industrial, principalmente a indústria de embalagens, em razão da capacidade estabilizante, espessante, geleificante e atoxicidade deste material.

2.2 Galactomanana

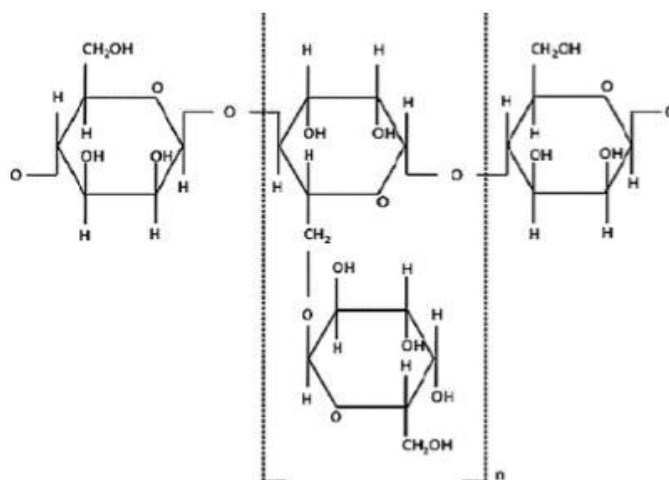
Os polissacarídeos são um grupo de polímeros naturais, normalmente encontrados em plantas, e que despertam grande interesse para indústria e comunidade científica por apresentarem estrutura química composta por unidades monoméricas de açúcares interconectadas por ligações glicosídicas, em que, o tipo de ligação, o grau de polimerização e o comprimento da cadeia são fatores que interferem diretamente nas propriedades e funções do polímero (Yu *et al.*, 2018).

Dependendo do tipo de ligação, os polissacarídeos podem ser classificados como homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos, em que a hidrólise do primeiro dá origem a inúmeras unidades do mesmo monossacarídeo, como amido, glicogênio e celulose, por exemplo. A hidrólise do segundo, por sua vez, resulta em diferentes unidades de monossacarídeos como os peptidoglicanos (Niu *et al.*, 2023).

Dentre as diferentes partes da planta, as sementes são consideradas um dos órgãos de armazenamento que possuem elevados níveis de polissacarídeos amiláceos e não amiláceos (Goksen *et al.*, 2023). Popularmente conhecida por gomas, os polissacarídeos não amiláceos recebem essa nomenclatura por formarem dispersões coloidais de alta viscosidade a baixas concentrações. Estas gomas são classificadas conforme a estrutura química e incluem as galactomananas, xiloglucanas, glucanas e mananas (Ozen *et al.*, 2023).

As galactomananas são compostas por um esqueleto em cadeias poliméricas de resíduos β -(1-4) -D-manana com um α -(1-6) ligado ao ramo de D-galactose (Figura 2), em graus de substituição variados, dependendo da origem e da espécie de leguminosa, bem como, das técnicas de extração para obtenção da goma (Kian-pour *et al.*, 2023).

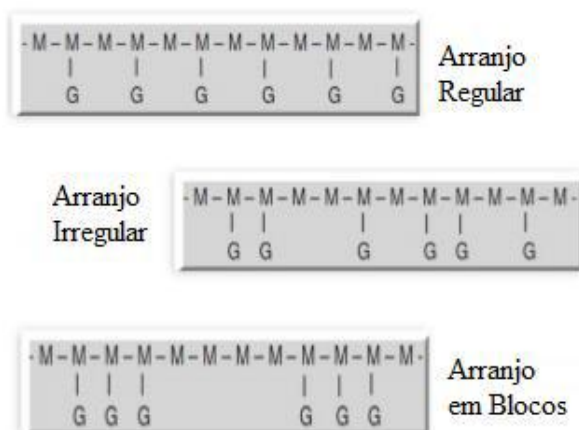
Figura 2 – Estrutura molecular da galactomanana.



Fonte: Cerqueira *et al.* (2011).

As funcionalidades das galactomananas são fortemente dependentes da razão manose: galactose e a distribuição das unidades de galactose ao longo da cadeia principal afeta fortemente as formas de utilização desse polímero. Ozen *et al.* (2023), essa distribuição pode-se apresentar sob a forma regular, irregular ou em blocos (Figura 3) e em consequência dessa variedade a solubilidade da goma pode ser maior ou menor como é o caso da goma de alfarroba e da goma guar, em que a primeira apresenta relação de 3,5:1 e baixa solubilidade se comparada com a segunda com relação de 1,8:1, respectivamente (Liu *et al.*, 2020).

Figura 3 – Arranjos possíveis de unidades de galactose (G) na cadeia de manose (M) de galactomananas com proporção de 2:1.



Fonte: Adaptado de Albuquerque *et al.* (2016).

Quando se fala de estudos que envolvem a extração de galactomananas incluem, além do cálculo dos rendimentos de extração e de galactomanana solúvel em água, o peso médio, a

caracterização de suas propriedades físico-químicas como viscosidade, e densidade para correta aplicação do polímero como agentes espessantes, estabilizantes, emulsificantes, floclulantes e inibidores sinérgicos (Coelho *et al.*, 2021).

As galactomananas comercialmente importantes estudadas extensivamente para várias aplicações farmacêuticas, alimentícias e biomédicas são goma de guar (M / G 2.0), goma de alfarroba (*Ceratonia siliqua*, M / G 4.0), goma de feno-grego (*Trigonella foenum-graecum* L., M / G 1.0) e goma de tara (*Caesalpinia spinosa*, M / G 3.0) (Liu *et al.*, 2020). No entanto a utilização excessiva dessas gomas vem gerando a escassez de oferta e um aumento considerável para custear a produção agrícola desses polissárideos. sendo assim, as tendencias da indústria exigem a introdução de fontes alternativas de gomas de semente e, portanto, é importante procurar por tais fontes renováveis alternativas (Rodriguez-Canto, 2020).

Durante os últimos anos, muitas espécies de plantas foram investigadas quanto ao seu conteúdo de galactomanana para melhorar suas propriedades por modificação química e aumentar sua utilização (Ozen *et al.*, 2023). Vários estudos foram publicados a respeito da caracterização físico-química e propriedades reológicas de fontes não tradicionais de galactomanana (Elangovan *et al.*, 2023; Ibieta *et al.*, 2023; Silva Neto *et al.*, 2023).

No Nordeste brasileiro encontra-se uma leguminosa chamada de *Prosopis juliflora*, espécie capaz de sobreviver e produzir em áreas de baixa umidade do solo, alta temperatura, alta evapotranspiração e elevada precipitação. A algaroba é uma árvore que apresenta seus frutos em forma de vagens e o interior de sementes é rico em galactomanana, a partir dessas sementes poderia se suprir essa demanda de importação não necessitando adquirir de outros países (Lemos *et al.*, 2023).

2.3 Propriedades de filmes biodegradáveis a base de galactomanana

Na literatura, inúmeros trabalhos relatam a utilização de galactomananas na preparação de filmes biodegradáveis (Rodriguez- Canto *et al.*, 2020; Silva neto *et al.*, 2023; Chel-Guerrero *et al.*, 2024).

Um dos primeiros estudos sobre as propriedades filmogênicas da galactomanana foi realizado por Aydinli e Tutas (2000) ao investigarem filmes de goma de alfarroba plastificados com polietilenoglicol que observaram que com o aumento da concentração de plastificante a permeabilidade ao vapor de água dos filmes aumentou.

De acordo com Liu *et al.* (2020), os filmes biodegradáveis de galactomananas apresentam propriedades físicas que dependem diretamente da fonte botânica e da quantidade de manose e galactose presente no polissacarídeo e que influenciam as propriedades de solubilidade e viscosidade dos filmes. Em contrapartida, a redução do número de grupos laterais de galactose aumenta a viscosidade da solução devido às interações intermoleculares aprimoradas entre as cadeias de manose (Rodriguez-Canto *et al.*, 2020).

Estudos realizados por Liu e colaboradores (2020) ao comparar as propriedades da formação de filmes de goma guar (GG), goma de tara (TG) e goma de alfarroba (LBG), observaram que as formulações com maior razão manose/galactose, goma tara e goma alfarroba, produziram filmes fortes e flexíveis com maior módulo de elasticidade, resistência a tração e alongamento na ruptura do que os filmes elaborados de goma guar, que possui menor razão manose/galactose.

Contrariamente, ao analisar as propriedades de filmes de galactomanana de cinco fontes vegetais *Adenanthera pavonina*, *Cyamopsis tetragonolobus*, *Caesalpinia pulcherrima*, *Ceratonia siliqua* e *Sophora japonica*, Yuan *et al.* (2020), observaram que o aumento da razão M/G resultou em filmes de baixa resistência a tração e elevada porcentagem de alongamento que está relacionado as diferenças de coesividade do filme que influenciaram as microestruturas.

Ao adicionar diferentes plastificantes em filmes de goma tara, Nuvoli *et al.* (2021), observaram que o glicerol foi o melhor plastificante em termos de propriedades mecânicas e resistência e o sorbitol apresentou as melhores propriedades de barreira com a menor hidrofilicidade.

Outras fontes vegetais de galactomanana são constantemente estudadas na elaboração de filmes biodegradáveis. Dentro desse contexto, a galactomanana de *Prosopis juliflora*, vem ganhando destaque por ser uma planta nativa da região semiárida nordestina e apresenta grande potencial de utilização.

Na UFPB estudos já foram desenvolvidos com a utilização de galactomanana de *prosopis juliflora* por Leite (2018) ao avaliar o seu processo de extração nas propriedades filmogênicas, e por Nascimento (2019) ao avaliar a influência de técnicas de deposição em filmes biodegradáveis utilizando este biopolímero.

Segundo Rodriguez-Canto *et al.* (2020), apesar de filmes biodegradáveis de galactomanana apresentarem boas propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas, ao

serem comparados aos plásticos sintéticos, ainda necessitam de grandes melhorias devido a elevada solubilidade.

Estudos realizados por Cruz *et al.* (2018) reportaram a utilização da galactomanana de *prosopis juliflora* na elaboração de filmes biodegradáveis utilizando como material de reforço a gelatina de tilápia do Nilo e nanocristais de celulose, e observaram que a adição de nanocristais melhoraram as propriedades dos filmes, em comparação a filmes adicionados apenas com gelatina.

Segundo De Masina *et al.* (2017) o processo de obtenção dos nanocristais necessitam de várias etapas e uma gama de reagentes que encarecem o processo e outras formas de melhorias de filmes a base de galactomanana vêm sendo estudadas, como os processos de modificações químicas por reticulação.

2.4 Agentes de reticulação

As embalagens de alimentos têm função de proteger e manter a qualidade dos produtos embalados evitando ou retardando a ação de agentes intrínsecos e extrínsecos que venham a reduzir a vida útil dos alimentos como microrganismos perigosos, forças físicas externas, compostos químicos, luz solar, compostos voláteis permeáveis, oxigênio e umidade (Kalpana *et al.*, 2019).

Um material muito utilizado para evitar essas ações indesejáveis e garantir a proteção dos alimentos embalados é o plástico (PVC) que por apresentar boas propriedades mecânicas e de barreira, foi considerado por muitos anos, principal insumo das embalagens, porém, com a preocupação ambiental associada a não degradação deste polímero, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com matérias primas de base biológica como potencial substituto de polímeros sintéticos (Mangaraj *et al.*, 2019).

Fontes renováveis de polímeros como os polissacarídeos são constantemente caracterizados a fim de conhecer as propriedades físicas, químicas e térmicas deste material em condições adversas de temperatura e umidade e é sabido que esta matéria prima apresenta boas propriedades de barreira ao oxigênio, porém a alta hidrofilicidade afeta a resistência mecânica e limita as possibilidades de aplicação deste material (Saber *et al.*, 2018).

Recentemente, estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar as propriedades dos filmes biodegradáveis a base de polissacarídeos, como é o caso de modificações na estrutura química do material, através da adição de agentes de reticulação. Estes agentes são capazes de

conectar as cadeias poliméricas intra ou intermolecularmente por ligações covalentes ou não, através de métodos físicos, químicos e enzimáticos e resultam em melhorias nas propriedades tecno-funcionais desses polímeros (Garavand *et al.*, 2017).

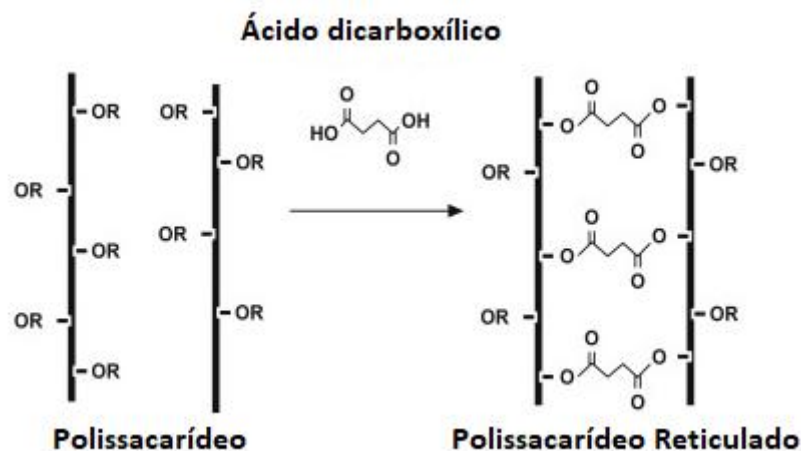
A técnica de reticulação por modificação química envolve a utilização de uma ampla gama de reagentes sintéticos e naturais como glutaraldeído, epicloridrina, trimetadofato de sódio, benzoato de sódio, cloreto de fosforila, ácido cítrico e ácido bórico que podem agir em diferentes temperaturas dentro da matriz polimérica e que apresentam vantagens ou desvantagens a depender da destinação de aplicação (Garavand *et al.*, 2017).

Os agentes de reticulação sintéticos como os glutaraldeído apresentam efeitos tóxicos para o corpo humano, em contrapartida os agentes de reticulação naturais, oriundos de fermentação microbiana e de fontes vegetais apresentam potencial adequado tanto no caso de formar fortes ligações químicas entre as cadeias poliméricas como também são seguros a nível alimentar (Pavoni *et al.*, 2020).

De acordo com Yao, Wang e Weng (2022), os ácidos carboxílicos como o ácido cítrico melhoram as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas da maioria dos biopolímeros a base de polissacarídeos e apresentam vantagens em comparação a outros agentes reticulantes por serem não tóxico e nutricionalmente aceitáveis.

Estudos realizados por Chen *et al.* (2021), ao avaliarem as propriedades de filmes de amido reticulados por ácido cítrico observaram aumento de resistência a absorção de água e redução na permeabilidade ao vapor de água, resultado das interações químicas e substituição dos grupos hidrofílicos OH da matriz polimérica por grupos éster hidrofóbicos, que podem ser identificados na Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier- FTIR pela formação de uma banda vibracional em torno de 1720-1738 cm^{-1} atribuída ao alongamento da carbonila relacionada à formação do anidrido (Pavoni *et al.*, 2020). Na figura 4 pode-se observar o mecanismo proposto para a reticulação covalente entre um ácido carboxílico e um polissacarídeo.

Figura 4 – Mecanismo proposto para a reticulação covalente entre um ácido dicarboxílico e um polissacarídeo



Fonte: Adaptado de Azevedo e Waldron (2016)

Fisicamente, filmes que passam pelo processo de reticulação se tornam mais espessos, dependendo da quantidade do reticulante adicionado, graças ao endurecimento das ligações internas da matriz filmogênica que resultam em aumento da resistência a tração e diminuição no alongamento de ruptura (Sornsumdaeng; Sheeharaj; Prachayawarakorn, 2021).

Alguns agentes de reticulação podem atuar também como plastificantes na matriz filmogênica, como é o caso do ácido cítrico, em que a porção não reagida atua reduzindo as interações entre as macromoléculas, diminuindo a resistência a tração e aumentando a porcentagem de alongamento do filme (Garavand *et al.*, 2017).

A influência do ácido cítrico em matrizes filmogênicas de amido de milho também foram avaliados por Wardak *et al.* (2021), que constataram maior estabilidade térmica e diminuição no índice de cristalinidade dos filmes reticulados ao serem comparados com biofilmes sem o processo de reticulação. Gebresas, Szabó, Marossy (2023), também observaram redução no pico de cristalinidade em filmes biodegradáveis de amido de milho reticulados pelo mesmo agente reticulante.

Além de mudanças na cristalinidade a introdução de ácido cítrico em matrizes filmogênicas fornece novas interações moleculares e grupos químicos funcionais que ao serem identificados por FTIR permitem confirmar o processo de reticulação (Garavand *et al.*, 2017). Segundo Hadinugroho *et al.* (2023), a reticulação do hidroxipropil metilcelulose (HPMC) com ácido cítrico gera uma banda de éster em torno de 1735 cm^{-1} . Garavand *et al.* (2017), encontraram uma nova banda em torno de 1729 cm^{-1} em filmes de amido-PVA adicionado por ácido cítrico comprovando o processo de reticulação.

Mediante o conteúdo exposto verifica-se que vários pesquisadores estão dedicados a investigar a possibilidade de melhorar a permeabilidade e/ou atributos termomecânicos de filmes biodegradáveis através da introdução de agentes reticulantes. (Zhao *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2020; Tao *et al.*, 2020). Em vista disso o presente trabalho visa investigar a influência da adição de ácido cítrico em filmes de galactomanana de *prosopis juliflora*.

CAPÍTULO III

3 METODOLOGIA

Para concretizar o objetivo geral da pesquisa e avaliar a influência da adição de ácido cítrico nas propriedades físico-químicas, óticas, térmicas, mecânicas e microestruturais de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba (*Prosopis juliflora*) e analisar o seu potencial para aplicação em embalagens de alimentos, foi estabelecida as etapas de processamento a seguir:

- (i) Beneficiamento das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*);
- (ii) Extração da galactomanana;
- (iii) Elaboração de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba adicionados ou não por agente reticulante;
- (iv) Caracterização das matérias-primas e dos filmes biodegradáveis produzidos através de análises físico-químicas, óticas, térmicas, mecânicas, microestruturais e avaliação do processo de reticulação nas propriedades desses materiais.

3.1 Beneficiamento das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*)

As vagens de algaroba foram obtidas na cidade de Batalha- AL e foram selecionadas conforme o estágio de maturação e a ausência de danos mecânicos, após, foram acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas a temperatura de $5 \pm 2^\circ \text{C}$ até o momento da utilização.

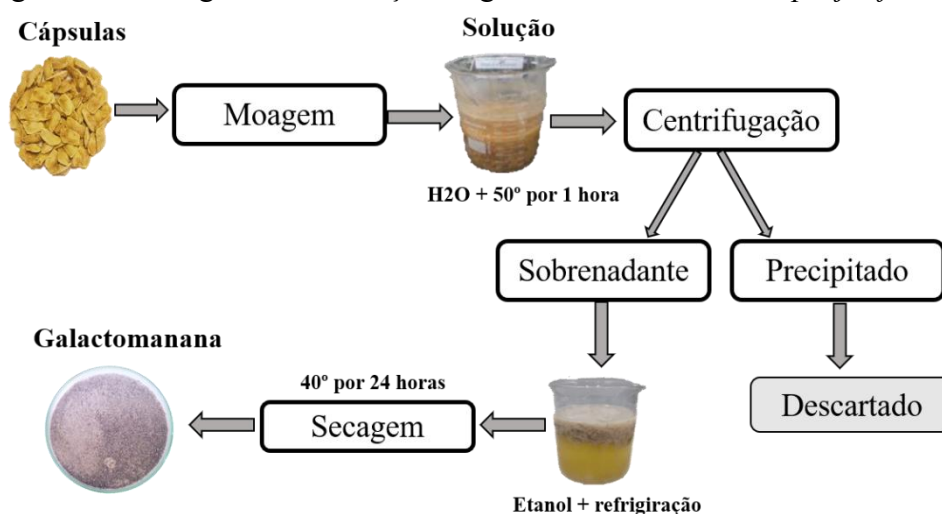
No Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm, as vagens foram fragmentadas manualmente e colocadas em contato com água por 24 horas para facilitar a remoção dos seus constituintes, em seguida, as vagens foram trituradas em liquidificador industrial. A fração líquida foi descartada e a fração sólida foi seca em temperatura de $30 \pm 3^\circ \text{C}$ por 48 horas. Posteriormente, da fração sólida foram separadas manualmente as cápsulas que foram submetidas ao processo de moagem em moinho de facas do tipo Willey, e passadas em peneira de 30 *mesh* para obtenção na forma de pó.

3.2 Extração da galactomanana

A produção de galactomanana foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm, a partir da farinha das cápsulas de algaroba, e foi obtida conforme metodologia descrita por Nascimento (2019). Inicialmente a farinha das cápsulas foram imersas em água destilada na razão de (1/10 m/v), em seguida, a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 50° C durante 1 hora.

A solução obtida foi centrifugada a 5000 rpm a 25 °C durante 15 minutos, sendo o precipitado descartado e o sobrenadante colocado em contato com etanol a 99,9° INPM na proporção de 1:2 (solução/etanol) durante 24 horas e mantido em sistema de refrigeração a temperatura de $5 \pm 2^\circ \text{C}$. Após esse procedimento, a goma obtida foi filtrada, seca em estufa com circulação forçada de ar a 40° C por 24 horas e triturada por 5 minutos em moinho de bolas, como pode-se observar na Figura 5 o fluxograma de extração de galactomanana de *Prosopis juliflora*.

Figura 5 – Fluxograma de extração da galactomanana de *Prosopis juliflora*.



Fonte: Autoria própria, 2024

3.3 Elaboração de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba adicionados por agente reticulante

Em estudo prévio foi permitido à otimização do processo de obtenção dos filmes, como tempo de mistura e quantidade de plastificantes, a fim de se obter misturas sem a presença de precipitados ou materiais não dissolvidos. Primeiramente, foram preparadas soluções individuais de cada componente polimérico juntamente com água destilada. A

solução de galactomanana- (GAL)/ a 5% foi agitada a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h e por mais 1 h a 45°C, e para preparação da solução de amido- (AM) a 9% utilizou-se uma chapa aquecedora por 30 minutos até atingir a temperatura de gelatinização (70°C). Após, foi adicionado agente plastificante glicerol numa proporção de 20% da mistura.

Na produção dos filmes reticulados foi adicionado 10 e 20% de ácido cítrico (AC) nas soluções filmogênicas de forma a obter 7 formulações diferentes descritas na Tabela 1. Para uma melhor compreensão da composição das formulações obtidas neste trabalho, foi montado um fluxograma conforme a Figura 6. Após a completa solubilização dos constituintes, as soluções foram depositadas em lâminas de vidro e dispostas em estufa com circulação de ar para formação do filme pelo método de evaporação do solvente (*casting*).

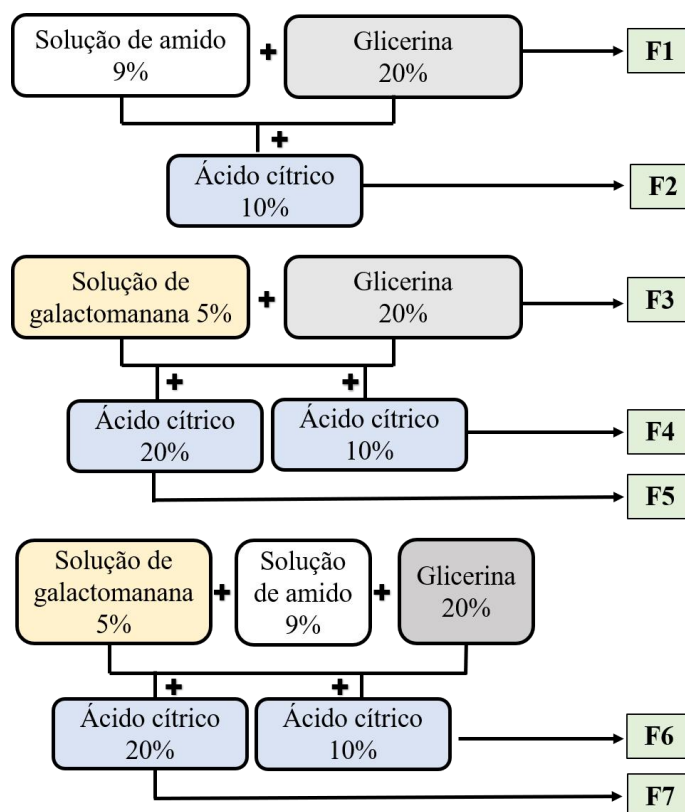
Neste trabalho, o amido de milho foi utilizado por ser uma matéria-prima renovável e de fácil obtenção, amplamente aplicado para produção de filmes biodegradáveis reticulados. Para fins comparativos este polímero foi utilizado tanto isoladamente, quanto misturado ao polissacarídeo galactomanana, para avaliar as interações e os efeitos resultantes deste processo nos filmes biodegradáveis.

Tabela 1 – Concentração das soluções para a produção dos filmes reticulados ou não com ácido cítrico

Formulações Filmogênicas	Amido (%)	Galactomanana (%)	Ácido Cítrico (%)	Glicerina (%)
F1	80	-	-	20
F2	70	-	10	20
F3	-	80	-	20
F4	-	70	10	20
F5	-	60	20	20
F6	30	40	10	20
F7	20	40	20	20

F1- (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana +10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7- (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

Figura 6 – Concentração das soluções para produção dos filmes biodegradáveis



Fonte: Autoria própria, 2024

3.4 Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais

A galactomanana obtida foi caracterizada em termos de rendimento, granulometria e ressonância magnética nuclear RMN. Os filmes produzidos neste trabalho foram avaliados por Difração de Raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia do UV/VIS, resistência mecânica, ângulo de contato, reologia, potencial zeta, rugosidade, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial. Após, as soluções filmogênicas foram aplicadas em acerolas e avaliado a perda de massa.

3.4.1 Rendimento de galactomanana

Para o cálculo de rendimento (R), em todas as etapas do processo de extração da galactomanana, foram realizadas pesagens do material em balança analítica de precisão, marca Shimadzu modelo AY220, no Laboratório de Operações Unitárias da UFPB. O valor foi obtido de acordo com a Equação 1:

$$R = \frac{(\text{massa final de galactomanana obtida})}{(\text{massa de cápsulas moídas})} \times 100 \quad (1)$$

3.4.2 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas precursoras dos filmes biodegradáveis foi determinada em granulômetro com espalhamento a *laser* da marca Cilas modelo 1090, utilizando uma amostra de aproximadamente 1g. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Metálicos da UFPB.

3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) uni e bidimensionais foram realizados no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises LCMA e foram obtidos em espectrômetro da marca BRUKER-ASCEND-400 operando a 400 MHz acoplados a transformador de Fourier. Cerca de 4 mg de galactomanana foi dissolvida em 550 μL de água deuterada (D_2O) agitada e aquecida a 40°C por 1 hora para completa solubilização e examinadas a 50°C . Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e os picos foram integralizados utilizando o *software* Varian VNJR 4.0.

3.4.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises de determinação de cristalinidade das matérias primas e dos filmes foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM, em um Difratorômetro da Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA e utilizando a radiação $\text{K}\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática. Foram feitas varreduras no intervalo 2θ entre 5 e 55° , com incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ\text{min}^{-1}$, com fenda de 1 mm.

3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os dados de Espectroscopia na região do Infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro da Shimadzu, modelo Tracer-100 no Laboratório de Síntese e Caracterização

de Filmes Finos – LabFilm. Inicialmente as matérias primas GAL, AM, AC na forma de pó foram prensadas para formação de pastilhas de cerca de 1 cm de diâmetro com composição de aproximadamente 1:100 (mg) de amostra: brometo de potássio (KBr), sendo realizadas no modo de transmitância na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Para obter os espectros dos filmes biodegradáveis, foram colocados em porta amostra próprio para filmes e foi realizada a análise nas mesmas condições das matérias-primas.

3.4.6 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível foi realizada no laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos - LabFilm pertencente ao Centro de Energias Renováveis da UFPB, o equipamento utilizado foi um Espectrômetro UV-Vis, modelo UV-2600, da marca Shimadzu, utilizando o acessório de esfera de integração. Tanto as matérias-primas como os filmes foram analisados com varredura de 220 a 1400 nm no modo de Absorbância.

3.4.7 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram acessadas através de ensaio de resistência à tração de acordo com a norma ASTM D 882- 91 (1991), em uma máquina de ensaios mecânicos universais Shimadzu modelo AG-X, com célula de carga de 10 KN. A velocidade utilizada foi de 50 mm/min, sendo a distância inicial entre as garras de 10 mm. O teste foi realizado em triplicada para cada condição de filme.

Os corpos de prova foram cortados em tiras de (10 mm x 40 mm) e fixadas as extremidades da máquina de ensaios mecânicos universais Shimadzu. As espessuras dos filmes foram medidas, randomicamente, com um micrômetro (Modelo CD-8” C,) com precisão de 0,0001 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB.

3.4.8 Determinação do Ângulo de Contato

As medidas de Ângulo de Contato (θ) foram realizadas no Laboratório de Materiais Metálicos da UFPB. Para tal, utilizou-se um sistema composto por luz fixa, pipeta de volume

regulável e um aparato para amostra. A análise foi realizada em triplicada para cada formulação, depositando-se uma gota de água destilada ($\sim 1 \mu\text{L}$) na superfície das amostras de filme com auxílio da pipeta de volume regulável, aguardou-se 10 segundos para a estabilização da gota na superfície e em seguida a imagem foi registrada com a utilização da câmera fotográfica do Iphone 11 com resolução de 12 MP.

Para realizar as medidas de ângulo de contato foi utilizado um *software* ImageJ e por meio de medidas de diâmetro da base da gota e da sua altura, foi possível obter os ângulos. Para padronização dos resultados, cada cota foi medida 5 vezes.

A determinação do ângulo de contato consiste no ângulo formado entre as superfícies do sólido e uma tangente que passa pela superfície da gota, encontrando a superfície atmosfera-líquido-sólido (Zisman, 1964).

3.4.9 Reologia

As propriedades reológicas das soluções formadoras de filme foram realizadas em Reômetro 142 HR-3 (TA Instruments) equipado com uma placa-placa com (diâmetro de 40 mm, folga de 1 mm) a 25 °C. Testes de cisalhamento constante foram realizados em uma taxa de cisalhamento de 0,1–500 s^{-1} para obter a viscosidade.

3.4.10 Potencial Zeta

A análise de potencial zeta foi realizada em um equipamento ZETASIZER Series, no qual cada amostra foi diluída numa proporção de 1/100 em dH_2O , utilizando cubeta de poliestireno e repetindo o ensaio 3 vezes em cada amostra. Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente.

3.4.11 Rugosidade

A análise de rugosidade dos filmes foi realizada em um aparelho de perfilometria óptica sem contato (CCI MP, Taylor Hobson, Inglaterra) conectado a uma unidade computadorizada contendo o *software* Talysurf CCI (Taylor Hobson Inglaterra) para obtenção dos dados.

3.4.12 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliação das interações do ácido cítrico nas propriedades térmicas dos filmes elaborados neste trabalho, foi realizada a Análise Termogravimétrica (TGA) no laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm, em equipamento TGA-SDT650, da TA, conduzidas num intervalo de temperatura de 20 °C a 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético, com uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹ utilizando cadinhos de alumina, em que foi pesado cerca de 5,0 mg de amostra e aquecidas a uma taxa constante de 10 °C.min⁻¹.

3.4.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medições de DSC foram realizadas num calorímetro diferencial de varredura de detector DSC-60 da Shimadzu. Primeiramente foi pesado aproximadamente 5 mg de amostra colocada em cadinho de alumina e foi conduzida a análise num intervalo de temperatura de 30 a 300 °C a uma taxa constante de 10 °C.min⁻¹. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio e uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹.

3.4.14 Revestimento dos frutos da acerola (*Malpighia emarginata*)

Estudos realizados por Leite (2018) já avaliaram a utilização do filme biodegradável de galactomanana de *Prosopis juliflora* como embalagem na conservação de maçãs minimamente processadas. Porém, ainda não foram observados estudos da aplicação de filmes biodegradáveis reticulados na conservação de frutas.

Em vista disso, os frutos utilizados foram adquiridos de uma feira livre da cidade de Joao Pessoa, no estado da Paraíba, e foram acondicionados em caixas térmicas contendo gelo e transportadas imediatamente até o laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos – LabFilm.

As acerolas foram selecionadas em relação ao grau de maturação, de acordo com a coloração da casca (laranja- avermelhado), ponto de marutação recomendado pela EMPRAPA (2016) para a colheita dos futos destinados ao consumo *in natura* (de 21 a 23 dias após antese) e sem a presença de danos mecânicos.

Após a seleção, os frutos foram higienizados em solução de hipoclorito de sódio a 100 ppm, durante 15 minutos. Em seguida foram lavados com água corrente, drenados e secos à

temperatura ambiente e imersos nas 7 soluções filmogênicas produzidas nesse trabalho (F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7) durante 1 minuto. Os frutos foram então drenados e secos naturalmente sobre grades de inox, em temperatura ambiente (25° C e umidade do ar 60%).

Para comparar a eficiência dos revestimentos na conservação das acerolas, foram utilizados mais 2 tratamentos: acerolas sem revestimento (SR), e acerolas envolvidas por filme sintético (C).

3.4.15 Perda de Massa das acerolas revestidas

A Perda de Massa (PM) foi determinada por pesagem em balança analítica Shimadzu AUY 2020, obtida considerando-se a diferença entre o peso inicial da acerola e àquele obtido ao final de cada tempo de armazenamento, de acordo com a Equação 2. Os resultados foram expressos em porcentagem de perda de massa. A análise foi realizada em triplicata no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos - LabFilm da UFPB.

$$P_m = \frac{(massa\ inicial - massa\ final)}{massa\ inicial} \times 100 \quad (2)$$

3.4.16 Análise Estatística

Todos os ensaios foram executados em triplicata e os resultados expressos como média seguida do desvio padrão. Estes foram submetidos à análise de variância univariada (ANOVA) a fim de verificar se houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre valores encontrados, e o teste de Tukey foi empregado para comparação das médias. Foi utilizado o programa GRAPHPAD prisma, versão 8.0.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS

4.1 Rendimento da galactomanana extraída

O rendimento da extração para a galactomanana de *Prosopis juliflora* obtida neste trabalho foi de 11,68%. Comparativamente, o rendimento de galactomanana foi superior ao encontrado por Nascimento (2018) (8,56%) e inferior ao encontrado por Busch, Rozychi e Buera (2022), (14,8%) para mesma espécie vegetal, mas utilizando processos diferentes. De acordo com Dhull e colaboradores (2020) conhecer o rendimento da extração de galactomanana é de fundamental importância para avaliar a viabilidade de aplicação na indústria alimentícia.

Outras fontes não convencionais de galactomanana obtiveram resultados análogos a este trabalho como as galactomananas obtidas de sementes de *Gleditsia caspica* (16,7%), *Gleditsia sinensis* (15%), *Gleditsia triacanthos* (25%) *Sophora Japonica* (9%), *Delonix regia* (10%) (Rodriguez-canto *et al.*, 2019; Niknam; Mousavi; Kiani, 2021).

Segundo Niknam, Mousavi e Kiani (2021) o rendimento e o perfil de composição dos extratos de sementes de plantas podem ser influenciados por vários parâmetros, como a origem botânica e o tipo de cultivar da semente, as condições de extração (temperatura, relação de massa de semente para solvente, pH e força iônica) bem como o tratamento de purificação de goma.

4.2 Granulometria

Nas Figuras 7, 8 e 9 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas precursoras dos filmes biodegradáveis: GAL, AM e AC.

Figura 7 – Curva de distribuição granulométrica da galactomanana de algaroba (GAL).

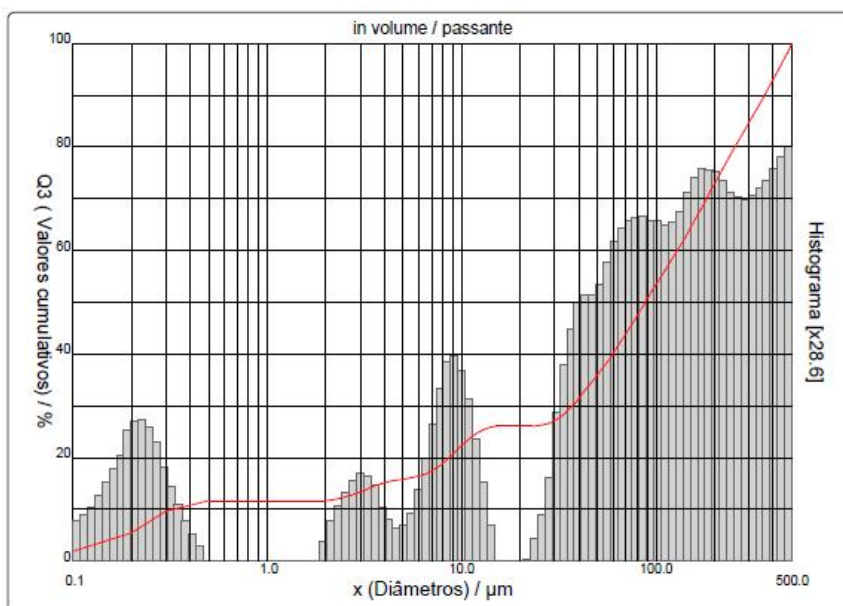


Figura 8 – Curva de distribuição granulométrica do amido de milho (AM).

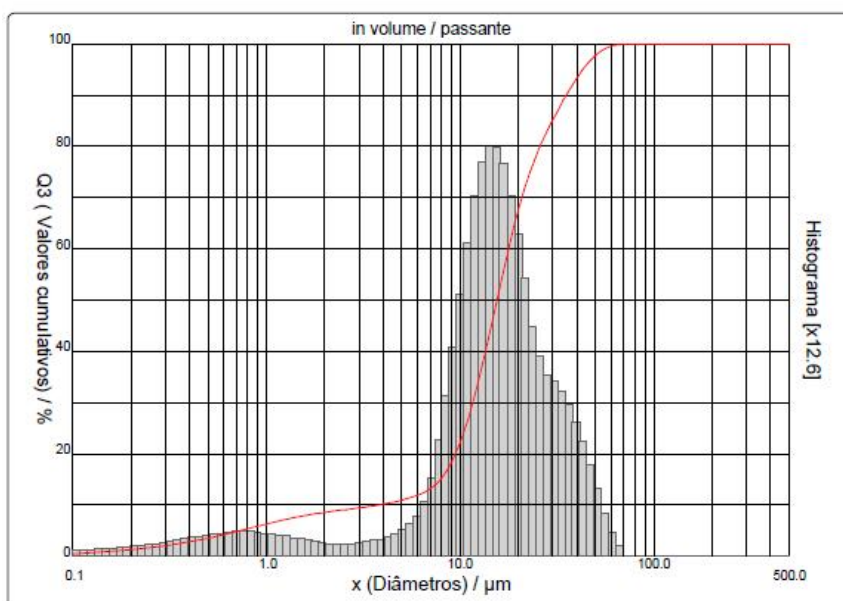
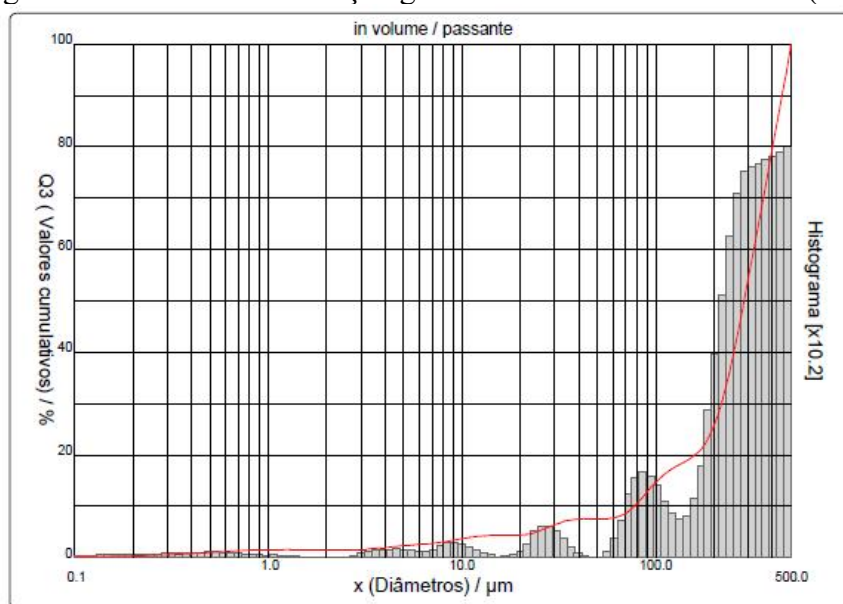


Figura 9 – Curva de distribuição granulométrica de ácido cítrico (AC).



A análise granulométrica de materiais em forma de pó é de grande interesse para indústria, uma vez que, após a operação de moagem/trituração, o material apresenta tamanhos de partículas variados que influenciam nas propriedades de reidratação, fluidez, densidade e resistência mecânica e que afetam diretamente o processo de fabricação (Lee *et al.*, 2021).

Os perfis de distribuição de tamanho das partículas para a galactomanana (GAL) estudada neste trabalho (Figura 7) apresentou dimensões variáveis com 3 sistemas polidispersos de agregação de partículas com diâmetro médio de 135,51 μm . Resultados semelhantes a este trabalho foram encontrados por Guo e colaboradores (2021) ao estudarem as propriedades macromoleculares e termocinéticas de galactomananas de *Sophora alopecuroides* L.

De acordo com Zhang *et al.* (2020) a dissolução completa de galactomananas em solução aquosa é difícil de realizar devido à tendência de formar agregados, isto pode ser atribuído a várias interações intermoleculares, como ligação de hidrogênio e força de Van der Waals.

Na Figura 8 observa-se que a distribuição de tamanho das partículas para o amido de milho (AM) apresentou curva de distribuição estreita e unimodal com diâmetro médio de 18,01 μm . Na literatura são encontrados trabalhos com perfis de distribuição granulométrica de amido de milho equivalente aos resultados encontrados neste trabalho (Ma; Zhu; Wang, 2019; Zhou *et al.*, 2017; Ji, 2021).

O diâmetro médio do ácido cítrico (AC) estudado neste trabalho foi de 275,67 μm apresentando curva de distribuição bimodal (Figura 9). Estudos realizados Iglinski, Piechota,

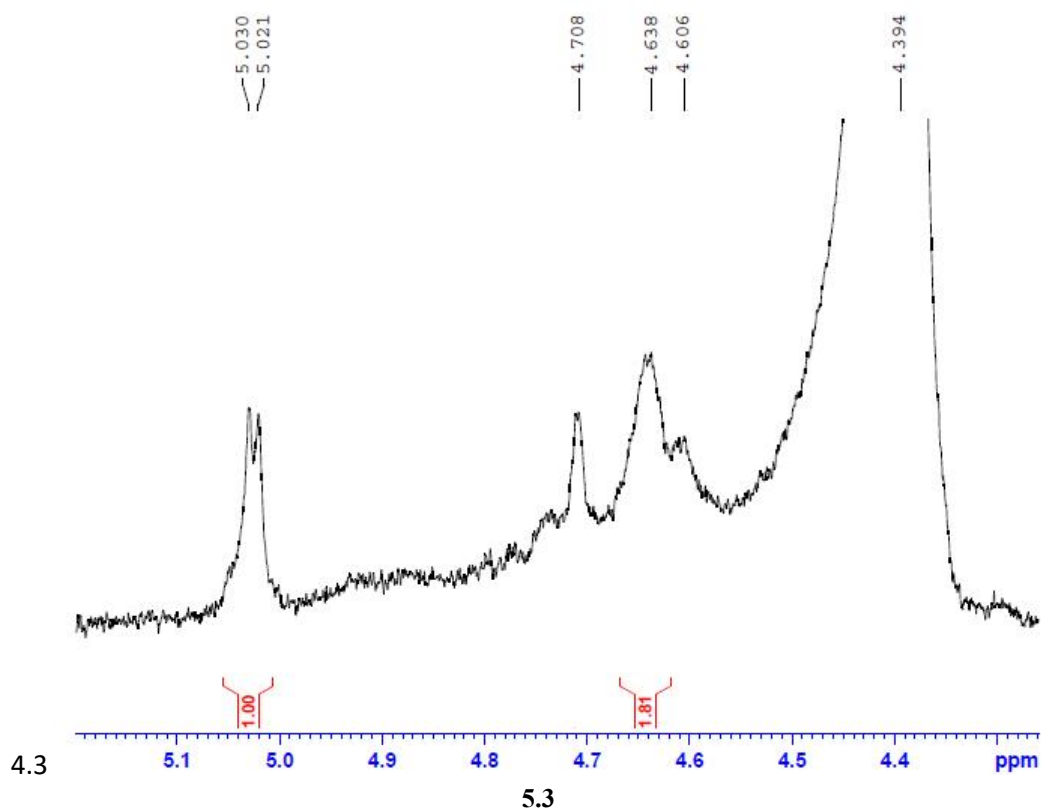
Iwanski (2020), encontraram resultados análogos a este trabalho, com diâmetro médio na faixa de 175 e 380 μm para a cristalização do ácido cítrico monoidratado. Segundo os autores, a produção industrial de novos produtos é cada vez mais exigente com a necessidade de controlar os parâmetros microscópicos dos materiais, como o tamanho de partículas que estão diretamente relacionados com os padrões de cristalinidade, estado polimórfico e pureza química.

Diante dos resultados apresentados, observa-se que as matérias-primas analisadas obtiveram perfis de distribuição granulométrica diferentes, no entanto, este comportamento não interferiu na formação dos filmes.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Na Figura 10 está apresentado o espectro de H-RMN para a galactomanana extraída neste trabalho.

Figura 10 – Espectro de RMN de ^1H (400Mz, D_2O) para galactomanana de algaroba (GAL).



A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma ferramenta fundamental para determinar propriedades físicas e químicas sobre a estrutura de moléculas orgânicas. Segundo Silva-Neto *et al.* (2023), espectros de galactomanana apresentam alta complexidade por apresentar sobreposições de sinal.

Analizando o espectro de ^1H -RMN da galactomanana de *Prosopis Juliflora*, observou-se sinal largo e elevado na região entre 4,3 e 4,6 ppm, o qual dificultou a atribuição por esse espectro. Porém, em outra área, observaram-se deslocamentos bem resolvidos. A partir de ^1H , os sinais mais intensos surgem em δ 5,02 e 5,03 ppm (G) e outro menos intenso em δ 4,63 ppm (M) referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos anoméricos das unidades monossacarídicas, compatível com a formação do anel -D-galactopiranosose e -D-manopiranosose, respectivamente. Picos semelhantes foram delineados em pesquisas anteriores para galactomananas de *Gleditsia caspica* (Niknam; Mousavi; Kiani, 2021).

Pelo espectro de ^1H -NMR (Figura 10), a distribuição das unidades de galactose e manose pode ser determinada medindo a razão M / G, que é de extrema importância, pois influencia em inúmeras características físico-químicas das galactomananas, como as propriedades de solubilidade e viscosidade (Xu *et al.*, 2020).

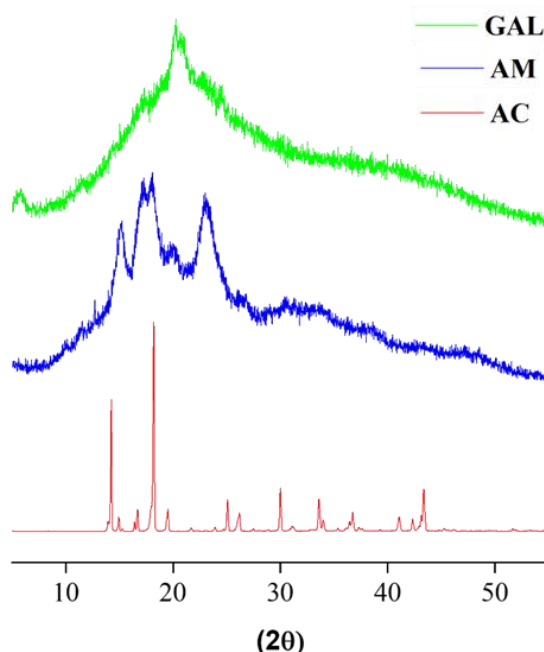
Neste trabalho a razão manose/galactose determinada pela integração dos hidrogênios anoméricos foi de 1,81/1,0, este valor está em concordância com o encontrado por Rincon *et al.* (2014) ao trabalhar com a mesma fonte vegetal, e semelhante aos encontrados por Kutlu e colaboradores para goma guar (1,83), como ainda por Nuknam, Mousavi e Kiani (2021) ao trabalhar com a galactomanana de sementes de *Gleditsia caspica* (1,95), e superior ao encontrado para galactomananos obtidos de *Trigonella foenum-graceum* (feno - grego) (1,1) (Rashid *et al.*, 2018).

De acordo com Sun *et al.* (2018), a razão M/G está diretamente associada a espécie vegetal, local de crescimento da planta, época da colheita, grau de maturidade e os diferentes métodos de extração.

4.4 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 11 estão apresentados os difratogramas das matérias-primas utilizadas na elaboração dos filmes.

Figura 11 – Difratoograma das matérias-primas GAL, AM e AC.



GAL- galactomanana; AM-amido de milho; AC- ácido cítrico.

Observa-se que o difratograma obtido para a galactomanana de *Prosopis juliflora* (GAL) apresentou picos largos em torno de 22°, o que confirma a natureza semicristalina da galactomanana. Estudos realizados por Liu *et al.* (2020) encontraram resultados semelhantes para galactomananas extraídas de *Gleditsia sinensis* Lam, feno-grego e goma guar.

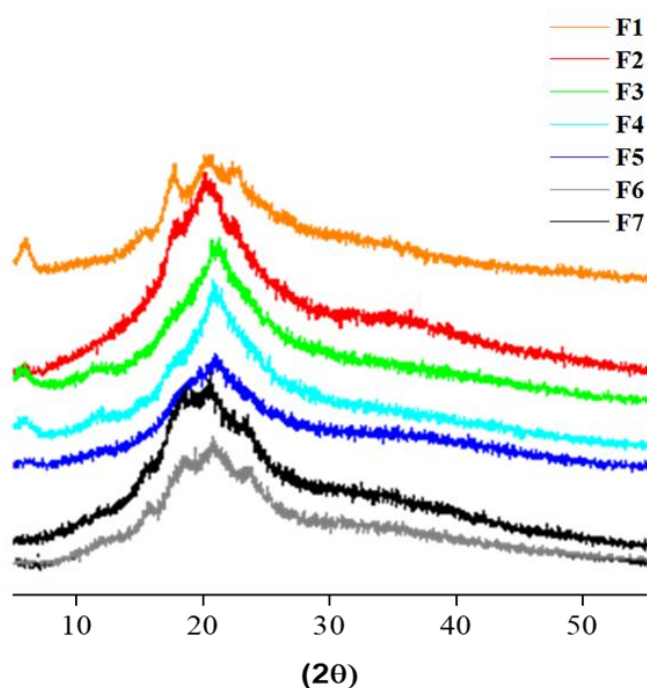
Ao avaliar o perfil de cristalinidade do amido de milho pode-se observar picos de intensidade em torno de 15° e 23° e um pico duplo entre 17° e 18°, característico do domínio cristalino tipo A (Figura 11). De acordo com Altayan, Darouich e karabet (2021), os amidos obtidos de cereais como milho e trigo apresentam difratogramas do tipo A. Amidos obtidos de tubérculos possuem picos de cristalinidade do tipo B, amidos de raízes e sementes cristalinidade do tipo C, há ainda, um quarto tipo de cristalinidade, o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídeos.

O amido é um polissacarídeo formado por frações de amilose e amilopectina que variam de acordo com a fonte de origem e que influenciam, diretamente, nas características de processamento e no grau de cristalinidade. Fatores como comprimento da cadeia de amilopectina, densidade de empacotamento dos grânulos e presença de água na matriz permitem identificar diferentes comportamentos de cristalinidade (Wang *et al.*, 2021).

O comportamento cristalográfico do ácido cítrico apresentou picos estreitos e de elevada intensidade indicando um arranjo tipicamente cristalino. Quimicamente formado por grupos funcionais carboxilas e hidroxilas, no ácido cítrico, a presença de cadeias lineares é maior que as ramificadas, fato que, favorece a cristalinidade do composto (Garavand *et al.*, 2017).

Um padrão semicristalino pode ser observado para os filmes com e sem reticulação de ácido cítrico (Figura 12) em comparação as matérias-primas. O perfil cristalográfico para os filmes apresentou picos largos e de menor intensidade que pode estar relacionado as transições estruturais amorfo-cristalinas induzidas como resultado de interações moleculares entre os polissacarídeos e o ácido cítrico (Borries-Medrano *et al.*, 2018).

Figura 12 – Difratogramas dos filmes produzidos.



F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana + 10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico).

Conforme é possível observar na Figura 12, o difratograma do filme F1 apresentou comportamento diferente do filme F2 devido a adição do ácido cítrico que interagiu com a estrutura dos grânulos de amido reduzindo as regiões amorfas, aumentando a cristalinidade do filme. Resultados semelhantes a este trabalho foram obtidos por Gebresas, Szabó e Marossy

(2023) ao realizarem um estudo comparativo de ácidos carboxílicos no potencial de reticulação de filmes de amido de milho.

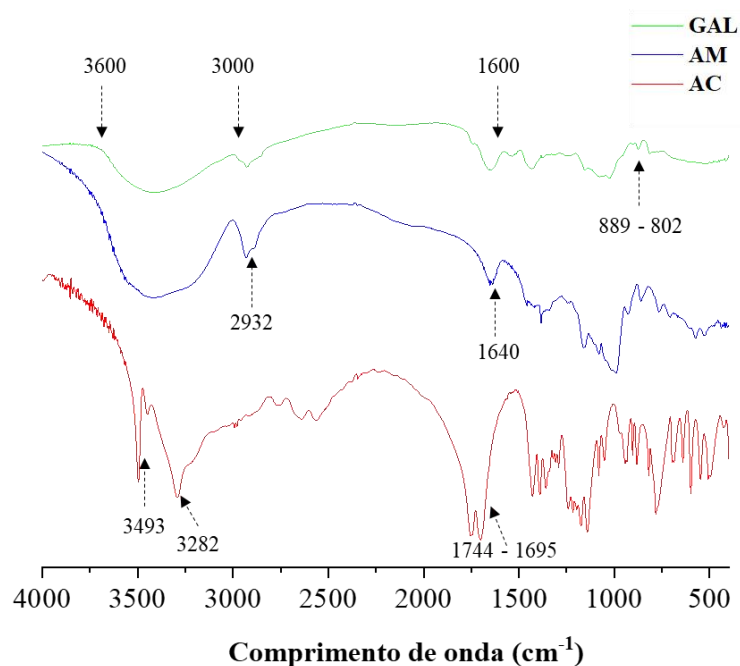
Ao avaliar o perfil cristalográfico do filme de galactomanana F3 observa-se que apresentou comportamento semicristalino, com leve pico em torno de 22°, já nos filmes F4 e F5 observa-se deslocamento dos picos devido adição de ácido cítrico. A possível razão do deslocamento observado, teoricamente está relacionado à estrutura cristalina do ácido cítrico. Pode-se também considerar que o ácido cítrico não recristalizou totalmente na estrutura da galactomanana, mas está covalentemente ligado na matriz polimérica em nível molecular (Borries-Medrano *et al.*, 2018). Estudos realizados por Kaur, Mehta e Kaur (2021) encontraram padrão equivalente de cristalinidade ao trabalharem com pro fármaco de ácido sinápico conjugado de galactomanana *Leucaena leucocephala*.

Observa-se que os filmes F6 e F7 constituídos por galactomanana, amido de milho e ácido cítrico obtiveram perfis de cristalinidade intensificados se comparados com os filmes F1 e F3 devido à forte interação química entre os polissacarídeos. De acordo com Laser *et al.* (2021) os hidrocoloides como as galactomananas tende a aprisionar as moléculas de amilose dentro da conformação polimérica resultando em modificações estruturais. Os estudos realizados por Borries-Medrano *et al.* (2018) corroboram com os resultados obtidos nesse trabalho.

4.5 Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR)

Na Figura 13 pode-se observar os espectros das matérias-primas GAL, AM e AC.

Figura 13 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier das matérias-primas GAL, AM e AC.



GAL- galactomanana; AM-amido de milho; AC- ácido cítrico.

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta poderosa amplamente utilizada para a caracterização de polissacarídeos para estudar as interações moleculares caracterizadas pelo deslocamento de bandas de absorção (Hong *et al.*, 2021).

A caracterização da galactomanana de *Prosopis juliflora* já foi estudada anteriormente por Leite (2018) ao avaliar a influência de métodos de extração da galactomanana nas propriedades de filmes biodegradáveis e obteve espectros semelhantes a este estudo.

O espectro GAL apresentou uma banda de absorção ampla entre 3600-3000 cm⁻¹ que representa os trechos vibracionais complexos dos grupos OH (Dhull *et al.*, 2020). A banda em 2925 cm⁻¹ pode estar relacionada ao grupamento CH, em especial do grupo CH₂ (Nandi; Guha, 2021). A existência da banda em torno de 1639 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C=O (Shehata *et al.*, 2020). As bandas entre 889 cm⁻¹ e 808 cm⁻¹ estão associadas à presença de configurações anoméricas (conformadores α e β) e ligações glicosídicas de unidades α -D- galactopiranosose e unidades β -D- manopiranosose, respectivamente, na galactomanana (LI *et al.*, 2020).

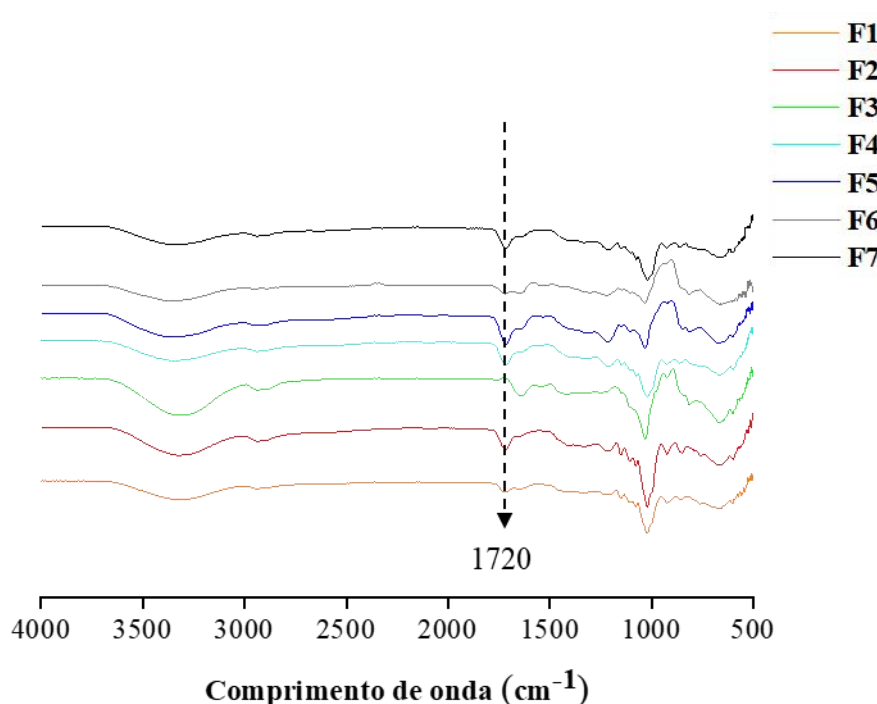
Para o amido de milho (AM), a banda de absorção ampla e robusta que apareceu entre 3700 e 3000 cm⁻¹ foi atribuída aos grupos OH do amido, a banda que ocorreu a 2932 cm⁻¹ foi

devido à absorção de ligações C–H e a banda em torno de 1640 cm^{-1} é característico de grupos H–O–H (Toumi; Guessoum; Nekkaa, 2019).

Ao observar o espectro de absorção do ácido cítrico verifica-se a presença de uma banda intensificada em 3493 cm^{-1} atribuída ao trecho livre (OH) e uma banda larga de absorção em torno de 3282 cm^{-1} . O alongamento simétrico e assimétrico do (C = O) no espectro do ácido cítrico pode ser observado em 1744 cm^{-1} e em 1695 cm^{-1} . Similar, o trecho (CO) pode ser visto em 1171 cm^{-1} e 1138 cm^{-1} (Macasoi *et al.*, 2021).

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes biodegradáveis com e sem reticulação do ácido cítrico são apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.

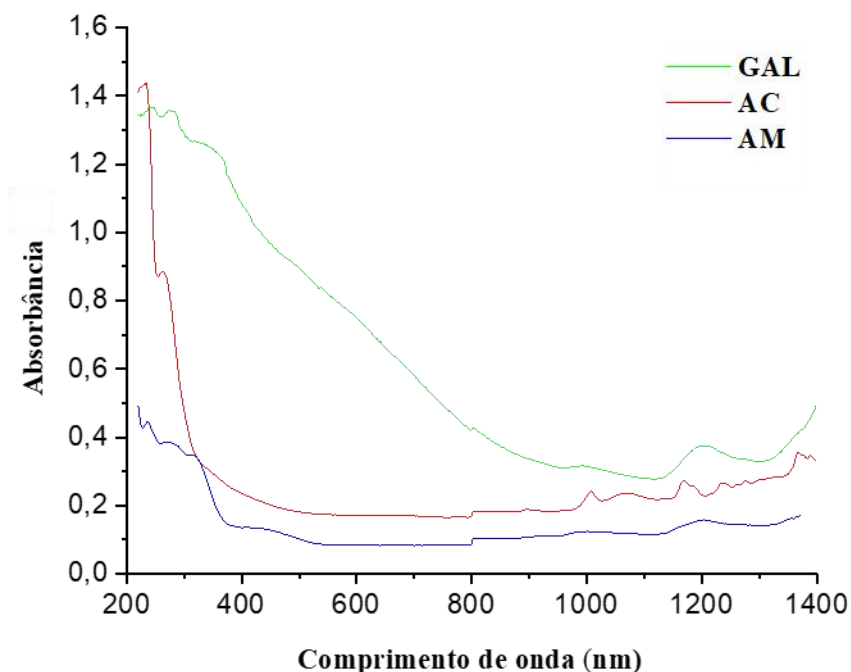


Na Figura 14 verifica-se que os espectros das formulações F2, F4, F5, F6 e F7 apresentou comportamento diferente das formulações F1 e F3 devido a banda característica do processo de reticulação em torno de 1720 cm^{-1} . No entanto nos filmes F5 e F7 observa-se que o aumento da concentração de ácido cítrico intensificou as bandas de absorção. Resultados semelhantes a este trabalho foram encontrados por Gurler *et al.* (2021), ao caracterizarem filmes poliméricos de amido, ácido cítrico e álcool polivinílico.

4.6 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção ultravioleta das matérias-primas estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Espectro de UV-Vis das matérias-primas GAL, AM e AC.



A espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica muito empregada no estudo de compostos orgânicos e faz parte de métodos analíticos que se baseiam na interação da matéria com a energia radiante, relacionando luz incidente, luz emergente e luz absorvida. Capaz de fornecer informações sobre o comportamento químico das moléculas como a presença de ligações conjugadas (Akash; Rehman, 2019).

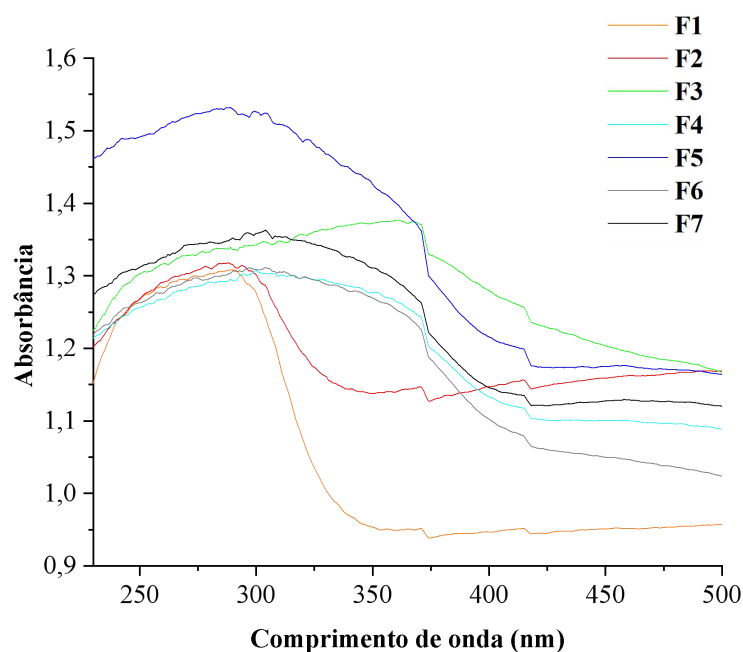
Como pode ser observado na Figura 15, a galactomanana apresenta alta absorção em ampla faixa de comprimento de onda 200~800 cm^{-1} . De acordo com Moreno-Trejo e Sánchez-Domínguez (2016), os polissacarídeos absorvem radiação em largas faixas de comprimentos de onda devido a presença de inúmeros monossacarídeos formados por ligações covalentes insaturadas como a glicose, galactose, manose e ácido glucurônico.

O espectro de ácido cítrico apresenta estreita faixa espectral de absorção com elevada intensidade. Comportamento semelhante é apresentado para o AM na região visível entre (800 a 400 nm) em que a absorbância da amostra é praticamente nula. Este resultado é esperado devido a amostra ser formada por ligações simples. Porém, entre 366 e 200 nm a absorbância

intensifica e este aumento pode estar relacionado as transições eletrônicas de grupos OH das estruturas de amido, bem como pela presença de grupos cromóforo $-C=C$ ou $-C=O$ (Lopes *et al.*, 2016).

A Figura 16 apresenta o espectro de UV-vis para os filmes de galactomanana e amido com ou sem o processo de reticulação.

Figura 16 – Espectros de UV-VIS dos filmes produzidos com e sem reticulação de ácido cítrico.



Na Figura 16 é possível observar que os filmes produzidos tiveram redução na faixa espectral de absorção (200 a 500 nm) ao serem comparados com as matérias-primas AM e GAL. Este comportamento ocorreu, provavelmente, pela diluição e interação das matérias-primas durante o processo de fabricação dos filmes.

É possível observar que os filmes reticulados F2, F4, F6 e F7 tiveram baixa intensidade de absorção ultravioleta. Exceto pelo filme F5 elaborado por galactomanana e reticulado com 20% de ácido cítrico que apresentou maior intensidade de absorção. De acordo com Kanatt e Makwana (2020) o ácido cítrico é capaz de interagir nos filmes levando a formação de uma estrutura compacta com alta opacidade. Resultados semelhantes a este trabalho foram encontrados por Bhat *et al.* (2021) ao avaliar filmes de quitosana e goma guar reticulados por ácido hidroxí cítrico (HCA).

Segundo Bhat *et al.* (2021), embora a luz ultravioleta seja responsável por apenas por apenas 5% da luz solar, ela pode reduzir o sabor, a cor e a qualidade dos alimentos e produzir

compostos tóxicos pela formação de radicais livres em produtos com uma ampla gama de reações fotoquímicas orgânicas.

4.7 Propriedades mecânicas

Na Tabela 2 estão descritos a tensão a ruptura e alongamento dos Filmes.

Tabela 2 – Tensão de Ruptura e alongamento dos filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.

Filmes	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento
F1	$0,08742 \pm 0,057^f$	79,88
F2	$0,125 \pm 0,021^{df}$	129.72
F3	$0,1875 \pm 0,046^b$	173,13
F4	$0,1043 \pm 0,015^{edf}$	188,55
F5	$0,1723 \pm 0,031^c$	350,41
F6	$0,0762 \pm 0,024^{def}$	141.22
F7	$0,080 \pm 0,059^{fde}$	168, 27
C	$0,20 \pm 0,023^{ab}$	137, 84

^{a-h}Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey, $p < 0,05$). F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana + 10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

As análises de propriedades mecânicas oferecem informações importantes sobre a compatibilidade de mistura de polímeros e durante a formação da estrutura de rede as interações inter e intramoleculares desempenham um papel crítico em afetar as propriedades mecânicas dos filmes poliméricos (Zhao *et al.*, 2019).

Observa-se que a resistência a tração dos filmes elaborados variou entre $0,0762 \pm 0,024$ MPa a $0,20 \pm 0,02$ MPa e o alongamento de 79,88 % a 350,41 %. De acordo com Borries-Medrano *et al.* (2018), filmes de polissacarídeos apresentam natureza hidrofílica e por consequência fornecem boas propriedades de barreira contra oxigênio e baixa barreira ao vapor de água, fatores estes que estão diretamente ligados a resistência mecânica dos biopolímeros.

A introdução de ácido cítrico no filme de amido (F2), estatisticamente, não diferiu da formulação (F1). Comportamento oposto foi observado ao avaliar o alongamento dos filmes

de galactomanana reticulados com ácido cítrico F4 e F5 em comparação ao filme de galactomanana pura (F3).

Na formulação F6 e F7 percebe-se uma diminuição na resistência a tração e aumento no alongamento dos filmes (Tabela 2) devido provavelmente a redução das interações entre as macromoléculas, em que o ácido cítrico atuou como agente plastificante. De acordo com Garavand *et al.* (2017) alguns agentes de reticulação podem atuar tanto como reticulantes quanto como plastificantes nos filmes de biopolímero. Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho foram encontrados por Zhao *et al.* (2019) ao avaliarem as características de filmes de galactomananas modificados quimicamente por glutaraldeído.

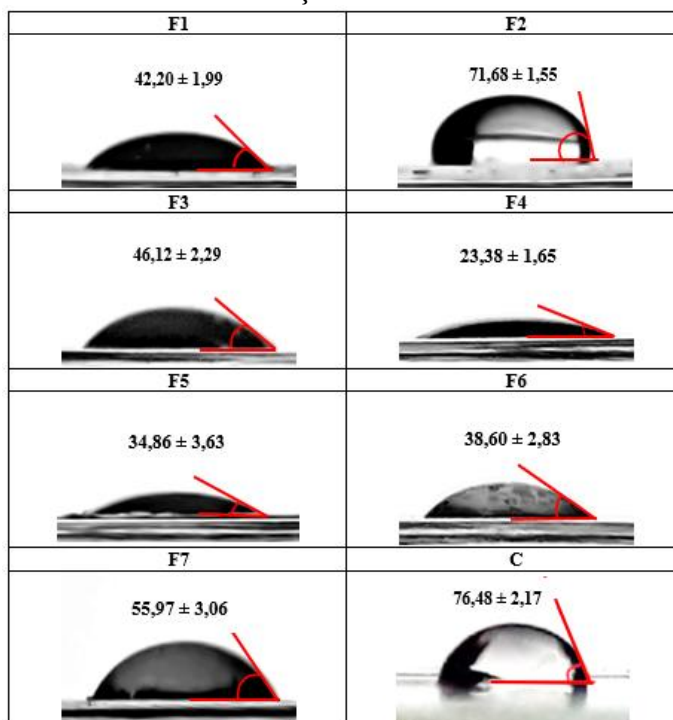
Wu *et al.* (2019) ao utilizarem ácido cítrico como agente reticulante em filmes de amido e álcool polivinílico também observaram diminuição na tensão de ruptura dos filmes e aumento na porcentagem de alongamento.

Analisando de modo geral os resultados de resistência mecânica, observa-se que o filme da formulação F3 obteve propriedades mecânicas semelhantes ao filme PVC comercial (C) e apresenta potencial para substituir filmes sintéticos encontrados no mercado. Além disso, os filmes de amido de milho e galactomanana reticulados por ácido cítrico (F6 e F7) obtiveram aumento da taxa de alongamento em comparação aos filmes de amido F1 e F2.

4.8 Determinação do ângulo de contato

Os resultados referentes ao ângulo de contato dos filmes F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e do Filme PVC comercial (C) podem ser observados na Figura 17 e Tabela 3.

Figura 17 – Imagens capturadas na determinação do ângulo de contato para os filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.



F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana +10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7- (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

Tabela 3 – Valores de ângulo de Contato (CA) para os filmes com e sem reticulação de ácido cítrico.

Filmes	Ângulo de contato (°)
F1	42,20 ± 1,99 ^b
F2	71,68 ± 1,55 ^a
F3	46,12 ± 2,29 ^{cb}
F4	23,38 ± 1,65 ^d
F5	34,86 ± 3,63 ^{ef}
F6	38,60 ± 2,83 ^{fb}
F7	55,97 ± 3,06 ^g
C	76,48 ± 2,17 ^{ha}

^{a-h}Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey, $p < 0,05$). F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana +10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7- (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

A medida de ângulo de contato estudada neste trabalho foi empregada para avaliar o grau de hidrofobicidade dos filmes e através dos resultados obtidos foi possível observar que todas as formulações produzidas apresentaram valores de ângulo de contato inferior a 90°. De

acordo com Zhao e Jiang (2019), ângulos de contato maiores que 90° implicam em superfícies com propriedades hidrofóbicas, enquanto ângulos menores que 90° resultam em superfícies com características hidrofílicas.

Esta propriedade é de fundamental importância na análise de embalagens para alimentos como os filmes biodegradáveis, e segundo Fernandes *et al.* (2018), as embalagens de alimentos devem proteger o produto embalado contra fatores externos como luz e umidade. Porém, muitos filmes biodegradáveis por serem a base de polissacarídeos, possuem um caráter hidrofílico e apresentam limitação de uso.

Na Tabela 3, verifica-se que a adição do ácido cítrico no filme F2 proporcionou aumento de cerca de 30° no ângulo de contato, se comparado ao filme F1 sem a adição de agente reticulante. Este comportamento pode estar relacionado a diminuição da disponibilidade dos grupos hidroxilas do amido que interagiram com o ácido cítrico formando uma ligação química carbonila éster. Comportamento semelhante a este trabalho foram encontrados por Wu *et al.* (2019) ao avaliarem o efeito da reticulação do ácido cítrico nas propriedades de filmes de amido de batata e quitosana.

O filme de galactomanana (F3) apresentou, estatisticamente, maior valor de ângulo de contato comparativamente aos filmes reticulados com 10 e 20% de ácido cítrico (F4) e (F5), respectivamente (Tabela 3). De acordo com Garavand *et al.* (2017), a porção não reagida do ácido cítrico pode atuar como plastificante em matrizes filmogênicas de polissacarídeos de alta massa molecular como as galactomananas, enfraquecendo as interações intermoleculares entre os constituintes.

O filme F7 elaborado com galactomanana, amido de milho e 20% de ácido cítrico apresentou maior valor de ângulo de contato que o filme F6 e valor semelhante ao filme (PVC) e ao filme de amido e ácido cítrico (F2). Esse comportamento pode ser associado a introdução do amido nos filmes que interagiu quimicamente com o aumento da concentração de ácido cítrico no meio, produzindo ligações químicas estáveis e melhorando as propriedades de hidrofiliabilidade dos filmes.

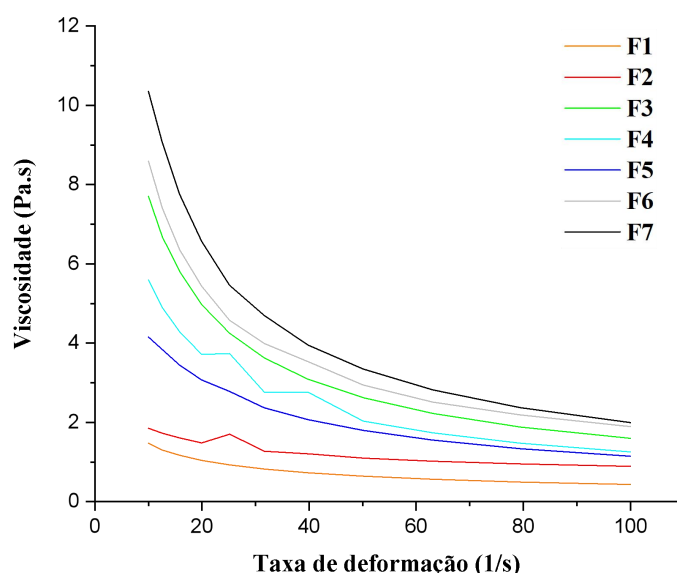
O valor de ângulo de contato do filme C (filme comercial de PVC) apresentou resultado superior aos filmes elaborados neste trabalho. De acordo com Zhang *et al.* (2020), o filme PVC é amplamente utilizado como material de embalagem por exibir baixo coeficiente de permeação para certos gases, de modo que evita ou reduz o contato do ar ou umidade com o produto embalado, no entanto, este material é derivado de fontes não renováveis e seu descarte gera problemas ambientais.

Diante do exposto, observa-se que a adição do ácido cítrico em filmes de galactomanana, apresentou efeito negativo aumentando a hidrofiliicidade dos filmes, porém, com a adição de amido de milho nestas formulações, observou-se melhora expressiva no ângulo de contato.

4.9 Estudo reológico das soluções filmogênicas

As propriedades reológicas das soluções filmogênicas foram aferidas, visando entender o comportamento reológico dos fluídos mediante testes rotacionais sob deformações de cisalhamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Viscosidade das soluções filmogênicas.



A partir dos resultados pode-se verificar que independente das formulações de amido e de galactomanana, as amostras apresentaram comportamento de fluido não newtoniano e pseudoplástico, uma vez que a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de deformação. De acordo com Lopez, Voleske, Richtering (2020), soluções de polissacarídeos apresentam ordem irregular com partículas desorientadas e entrelaçadas quando estão em repouso, e com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas se orientam em direção ao fluxo, isso permite uma maior facilidade de escoamento, apresentando, assim, uma diminuição da viscosidade.

Observa-se que as formulações F1 e F2 tiveram menor viscosidade se comparado as formulações com adição de galactomanana F3, F4, F5, F6 e F7. De acordo com Kim e Kim (2023), esse comportamento não-newtoniano está atribuído à presença de substâncias de alto peso molecular em solução e/ou aos sólidos dispersos na fase fluída e a razão manose/galactose.

Com base nos resultados apresentados nos itens 4.2 e 4.3 deste trabalho, observa-se que a galactomanana de *Prosopis juliflora* (Sw) DC apresentou razão de manose/galactose de 1,81/1,0 e sistema polidisperso de distribuição de partículas com a presença de muitos agregados que contribuíram para o aumento de viscosidade. Os resultados encontrados neste trabalho estão em concordância com os estudos de Borries-Medrano *et al.* (2018) que analisaram as propriedades reológicas e textuais de sistemas de amido de tapioca e diferentes gomas vegetais. De acordo com Kim e Kim (2023), as galactomananas são importantes no ajuste das propriedades reológicas do amido e melhoram a capacidade de retenção de água e teor de umidade, aumenta a viscosidade das soluções ajudando na regulação de processos de produção.

Saraf e Montazer (2023), encontraram um resultado semelhante ao caracterizar a goma guar, cuja viscosidade inicial decrescia com o aumento da taxa de cisalhamento, isso demonstra que apesar da tendência da galactomanana formar agregados, essas interações são desfeitas quando estão submetidas a forças cisalhantes. Com isso, é demonstrado que a queda brusca da viscosidade à ação de forças cisalhantes revela a tendência pseudoplástica, característica de polímeros do tipo galactomanana.

4.10 Potencial zeta

O potencial zeta é definido como o potencial elétrico que existe no plano hidrodinâmico de cisalhamento ao redor de uma partícula carregada e é muito utilizado na química de coloides, para identificar a estabilidade de suspensões coloidais pois reflete as mudanças na interface das partículas quando em contato com meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de íons presentes no meio aquoso (TAO *et al.*, 2021).

As partículas presentes na suspensão que apresentam um alto valor de potencial zeta, em módulo, indicam que a força repulsiva excede a força atrativa, que implica que o soluto tende a se dissolver ou dispersar, e resultam em suspensões coloidais com boa estabilidade

físico-química. Inversamente, em baixo valor absoluto, a força atrativa excede a força repulsiva, ou seja, a tendência do soluto a se condensar é maior (SELVAMANI, 2019).

Na Tabela 4 pode-se observar a influência da adição do ácido cítrico nos valores de potencial zeta das formulações filmogênicas.

Tabela 4 – Potencial Zeta das soluções filmogênicas.

Formulações Filmogênicas	Potencial Zeta (mV)
F1	$-25,00 \pm 1,30^b$
F2	$-11,79 \pm 5,49^d$
F3	$-6,98 \pm 2,90^{ed}$
F4	$-5,54 \pm 1,17^{fde}$
F5	$-5,09 \pm 1,86^{gdef}$
F6	$-26,46 \pm 4,33^{ab}$
F7	$-13,00 \pm 2,16^{cdefg}$

^{a-g}Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey, $p < 0,05$). F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana + 10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

Observa-se na Tabela 4 que o potencial zeta das soluções filmogênicas foi negativo, indicando a formação de grupos carboxilas. De acordo com Samini *et al.* (2019) um potencial zeta negativo é mais acessível para a fixação de grupos funcionais do que superfícies sem carga ou mesmo aquelas com carga elétrica positiva.

As soluções F1, F2, F6 e F7, apresentaram estatisticamente, os maiores valores de potencial zeta, em módulo, devido as forças de ligações de hidrogênio e de Van der Waals presentes no amido que tendem a promover à agregação das partículas causando floculação. De acordo com Ajelou *et al.* (2019) e Dai *et al.* (2018), os valores de potencial zeta para soluções de amido são negativos e em torno de 20 mV.

Contrariamente, com a adição de ácido cítrico nas formulações F2, F4, F5, F6 e F7 pode-se observar diminuição do potencial zeta em comparação com as formulações F1 e F3. Este resultado demonstrou que a introdução de grupos carboxilas, carbonilas e ésteres não são suficientes para gerar repulsão eletrostática, consequentemente aumentando a tendência de aglomeração (ZHOU *et al.*, 2016). Resultados semelhantes foram encontrados por Ren *et al.* (2016).

A solução filmogênica F3 apresenta baixo valor de potencial zeta ($-6,98 \pm 2,90$). Da mesma forma, outros tipos típicos de galactomananas, como goma de feno-grego, goma de guar e goma de alfarroba apresentam um baixo valor de potencial zeta de aproximadamente - 5 mV a uma concentração de 0,5% (p/v), conforme indicado por Gadkari *et al.* (2018).

De acordo com Tao *et al.* (2021), os baixos valores de potencial zeta para as galactomananas estão relacionados com a dissociação de grupos (-COOH) dos resíduos de aminoácidos que ficam agregados às cadeias dos polissacarídeos na precipitação, além disso, supõe-se também que alguns resíduos de D-galactose por estarem mais expostos, possam sofrer oxidação formando ácidos galacturônicos e que a dissociação desses, pode resultar em menor valor de potencial zeta.

O valor mínimo de potencial zeta para as soluções apresentarem estabilidade coloidal não é consensual e varia de um sistema para outro, mas na literatura podem ser encontradas referências de 30 mV (REN *et al.*, 2018; YAN *et al.*, 2021). Pode-se concluir que o potencial zeta não foi capaz de traduzir a estabilidade das soluções filmogências estudadas nesse trabalho, provavelmente, a repulsão eletrostática não foi o mecanismo principal de estabilização das emulsões, mas sim o impedimento estérico causado pelo ácido cítrico (REN *et al.*, 2016).

4.11 Rugosidade

A perfilometria é uma técnica que permite a obtenção de imagens tridimensionais de alta resolução e possibilita o estudo da topografia de superfícies para detectar a presença de irregularidades e protuberâncias. Em filmes biodegradáveis, a aplicação dessa técnica torna-se importante para avaliar a qualidade de aderência que a estrutura oferece as camadas protetoras, bem como, analisar a resistência e aspecto desses materiais (Azfal *et al.*, 2021).

De acordo com a norma DIN 4762 (1989) a rugosidade de um material é definida como um conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície.

Os parâmetros de rugosidade dos filmes produzidos nesse trabalho podem ser observados na Tabela 5. A rugosidade média (Ra) dos filmes variou de $0,03 \pm 0,00 \mu\text{m}$ a $2,59 \pm 1,17 \mu\text{m}$, a rugosidade média quadrática (Rq) variou de $0,04 \pm 0,00 \mu\text{m}$ a $4,99 \pm 1,44 \mu\text{m}$, a rugosidade média da distância entre o pico mais alto e o mais baixo (Rz) de $0,25 \pm 0,02 \mu\text{m}$ a $40,92 \pm 23,33 \mu\text{m}$, e a média aritmética das alturas (Sa) apresentaram variação de 0,0696 a $2,82 \mu\text{m}$.

Tabela 5 – Parâmetros de rugosidade dos filmes produzidos.

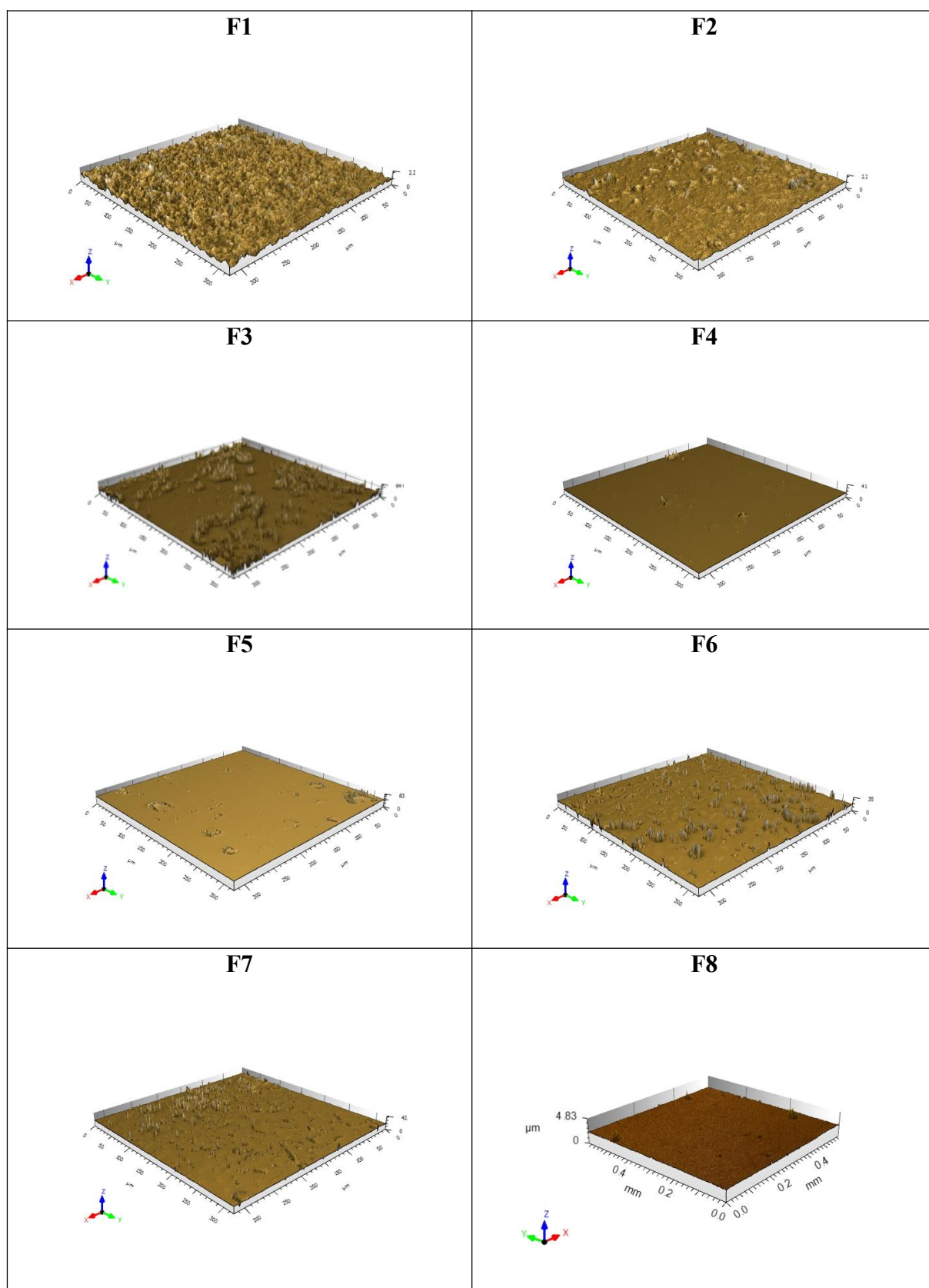
Formulações	Parâmetros de Rugosidade			
	Ra(μm)	Rq(μm)	Rz(μm)	Sa (μm)
F1	$0,13 \pm 0,02^c$	$0,17 \pm 0,02^e$	$0,85 \pm 0,24^e$	0,165

F2	0,07 ± 0,02^c	0,10 ± 0,04^e	0,56 ± 0,32^e	0,0847
F3	2,59 ± 1,17^a	4,99 ± 1,44^a	40,92 ± 23,33^a	2,82
F4	0,08 ± 0,05^c	0,14 ± 0,10^e	1,29 ± 1,24^e	0,113
F5	0,21 ± 0,16^{cb}	0,47 ± 0,51^{de}	4,59 ± 4,90^{de}	0,522
F6	0,87 ± 0,51^{cb}	1,77 ± 0,84^{cd}	15,92 ± 4,90^c	0,949
F7	1,18 ± 0,97^b	2,39 ± 1,46^{bc}	22,74 ± 8,77^b	1,24
C	0,03 ± 0,00^c	0,04 ± 0,00^e	0,25 ± 0,02^e	0,0696

^{a-h}Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente entre si (teste de Tukey, $p < 0,05$). F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana + 10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

Na Figura 19 estão apresentadas as imagens topográficas da superfície dos filmes produzidos que apresentam comportamento bastante heterogêneo com muitas rugosidades, ondulações e pequenas partículas sobrepostas. A heterogeneidade dos filmes pode ser influenciada pela composição da solução filmogênica e pelo processo de formação do filme como espessura e taxa de secagem (COELHO *et al.*, 2021).

Figura 19 – Imagens capturadas na análise de rugosidade dos filmes.



*Composição dos filmes: F1- (AM); F2- (AM + 10% AC); F3-(GAL); F4- (GAL +10%AC); F5- (GAL + 20%AC); F6- (GAL + AM + 10%AC); F7- (GAL + AM + 20%AC); C (PVC).

Pode-se observar que o Filme F1 apresenta estrutura não uniforme com muitas protuberâncias em sua superfície, em comparação ao filme F2 que apresenta estrutura mais uniforme.

No filme F3 observou-se os maiores parâmetros de rugosidade Ra, Rq e Rz estatisticamente. Comportamento semelhante foi encontrado por Liu *et al.* (2020) ao analisarem filmes de goma guar. Com a modificação dos filmes de galactomanana com a adição de ácido cítrico a matriz dos filmes F4 e F5 tornaram-se mais uniforme com menos microfissuras.

Zhao *et al.* (2019) reportaram que a incorporação de ligações cruzadas adequadas em uma cadeia de biopolímeros poderia separar eficientemente as cadeias químicas rompendo as ligações intramoleculares, reorganizando a distribuição da cadeia e aumentando a flexibilidade e resiliência do filme biodegradável.

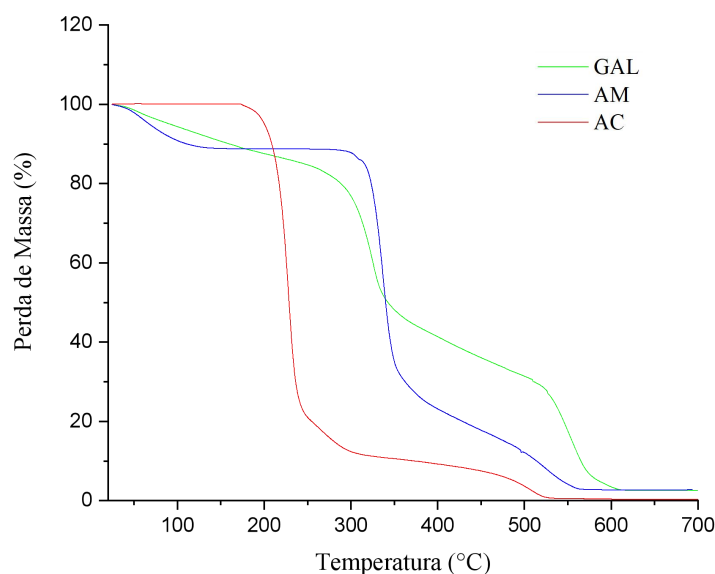
Os filmes F6 e F7 formados pela mistura dos polissacarídeos amido de milho e galactomanana adicionados de agente reticulante tiveram estatisticamente, seus parâmetros de rugosidade aumentados em comparação aos polissacarídeos isolados com ácido cítrico. O que pode ser relacionado ao impedimento estérico das cadeias durante a formação do filme (Coelho *et al.*, 2021).

Para aplicação em embalagens de alimentos, o aumento na rugosidade dos filmes permite maior tempo de prateleira do produto, visto que, haverá menos interações com partículas de água do ambiente e minimização de reações de deterioração de produtos alimentícios.

4.12 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica simples e autêntica que pode ser aplicada para analisar a estabilidade térmica e o padrão de decomposição dos hidrocoloides (ALPIZAR-REYES *et al.*, 2018). Na Figura 20 pode ser observado a degradação térmica para a GAL, AM e AC.

Figura 20 – Análise termogravimétrica das matérias-primas.

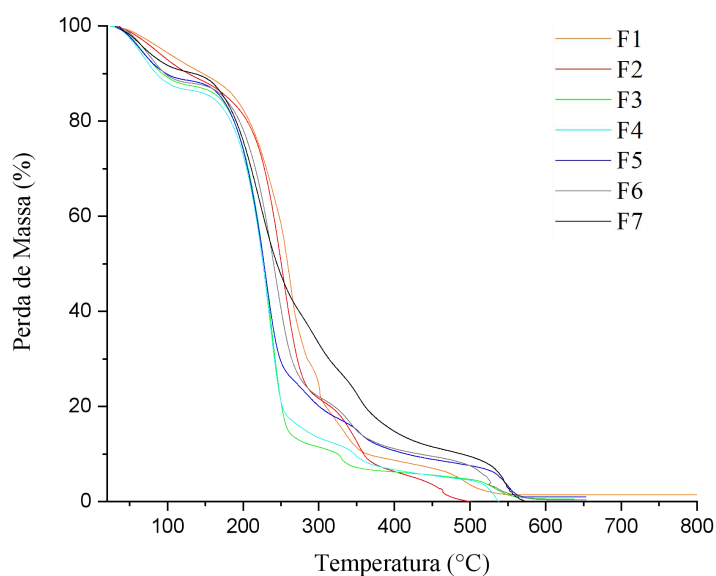


Observa-se que os hidrocolóides GAL e AM apresentaram uma perda de massa de cerca de 13% entre 35° e 170° C e de 11% em torno de 40° a 130° C, respectivamente, o que poderia estar relacionado a quebra de ligações de hidrogênio e a evaporação da água presente nos materiais hidrofílicos (NIKNAM; MOUSAVI; KIANI, 2021). O segundo evento de perda de massa encontra-se na faixa de 280 a 400° C para GAL e de 309 a 380°C para o AM, resultando em perda de massa média de 40% e 60%, respectivamente, que está associado a decomposição dos materiais. Segundo Zhu *et al.* (2018) a segunda etapa de degradação corresponde a eliminação de grupos polihidroxílicos, despolimerização e decomposição das cadeias polissacarídicas em que os anéis de glicose começam a sofrer extensa degradação térmica.

A amostra de ácido cítrico AC apresenta uma etapa de degradação bem definida e uma segunda que ocorre de forma gradual logo após o fim da primeira etapa. Entre 160 e 240°C ocorre uma perda de massa de cerca de 80% e após a taxa de decomposição diminui novamente de forma gradual. Segundo Wu *et al.* (2019) a decomposição do ácido cítrico inicia antes da fusão da substância ocorrendo em uma única etapa significativa.

Ao observar a Figura 21 nota-se que a perda de massa dos filmes estudados apresenta 2 eventos de perda de massa bem característicos: o primeiro entre 50 e 150°C que está relacionado a perda de água da matriz filmogênica, e o segundo evento em temperatura em torno de 240 a 350 °C, relacionado a decomposição dos materiais.

Figura 21 – Análise Termogravimétrica dos filmes com e sem ácido cítrico.



Observa-se que a introdução do ácido cítrico nas formulações F2, F5, F6 e F7 apresentou menor percentual de perda de massa se comparado as formulações F3 e F4. De acordo com Seligra *et al.* (2016) o ácido cítrico diminui as interações intra e intermoleculares entre as cadeias dos polissacarídeos e fortalece as interações entre as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e do ácido cítrico, levando a uma maior quantidade de OH aprisionado que não pode ser evaporado facilmente.

4.13 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

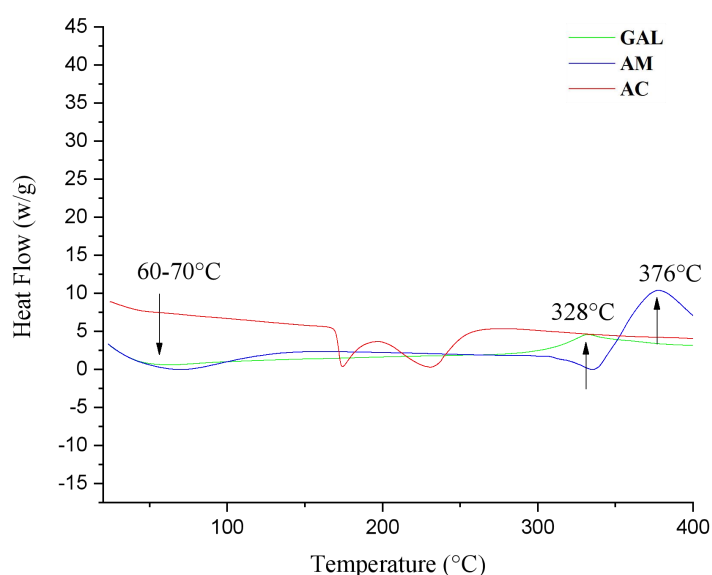
A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada para avaliar a estabilidade térmica de blendas poliméricas e permite acompanhar o comportamento do material com a variação de temperatura (AMANI *et al.*, 2017).

De acordo com Laser *et al.* (2021), os efeitos do calor podem provocar eventos endotérmicos ou exotérmicos que são caracterizados por alterações físicas ou químicas na amostra, como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento e inversões de

estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, decomposição, e óxido redução. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

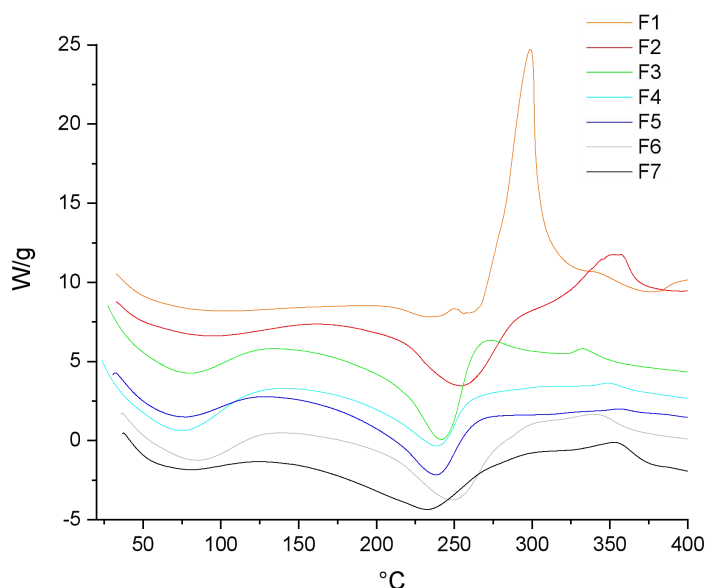
Observa-se na Figura 22, que os termogramas obtidos para as matérias-primas GAL e AM obtiveram picos endotérmicos expressivos com temperatura de fusão (T_m) em média de 60 e 70°C, respectivamente, o que pode ser atribuído a perda de umidade das amostras. A segunda região, pode-se observar um pico exotérmico para GAL e AM em torno de 328°C e 376°C, que está relacionado a decomposição da amostra e está de acordo com as análises termogravimétricas.

Figura 22 – Termograma das matérias-primas.



A Figura 23 permite analisar o termograma dos filmes F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7, respectivamente.

Figura 23 – Termogramas dos filmes com e sem ácido cítrico.



Os termogramas DSC dos filmes (Figura 23) mostram inicialmente uma curva endotérmica que atinge o pico entre 50 e 100° C e indicam a perda de água nas amostras (WU *et al.*, 2019). Observa-se que o filme de amido F1 apresentou leve pico endotermico em torno de 84,80° C, semelhante ao encontrado Zehra *et al.* (2022) ao caracterizar extrudados de sorgo e amido de milho tratados com ácido cítrico. A adição de ácido cítrico no filme F2 apresentou leve aumento da temperatura de desidratação e consequentemente maior estabilidade filmogênica, essa modificação pode está relacionada as fortes ligações cruzadas formadas entre o polissacarídeo e o ácido cítrico que tornaram a evaporação da água mais difícil que no filme não reticulados (DUDEJA *et al.*, 2023).

A temperatura elevada favorece a hidrólise de filmes de galactomanana como pode-se observar na Figura 23. O filme F3 apresenta a menor temperatura de desidratação 70,76°C e com a adição de ácido cítrico a temperatura de desidratação dos filmes F4 e F5 aumentaram em média 3~6°C, e devido o caratér hidrofílico das galactomananas juntamente com o amido de milho, a formação dos filmes F6 e F7 resultaram em filmes com menor estabilidade térmica se comparado ao filme apenas de amido F2.

O segundo evento endotermico é caracterizado pela decomposição do material e ocorreu em temperaturas em torno de 250 e 260° C e foi causado pela degradação térmica dos filmes, correspondendo a processos complexos de desidratação dos aneis de sacarídeos,

despolimerização e decomposição do acetilado e unidades descacetiladas de pólimero (CHEN *et al.*, 2021).

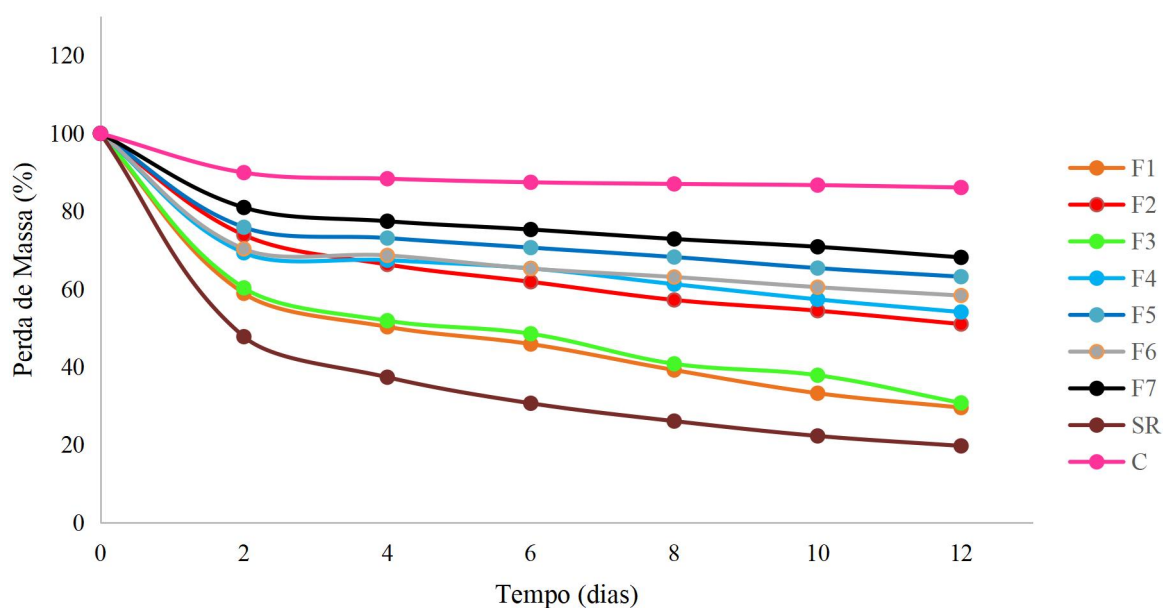
Observa-se que ocorreram pequenas mudanças na estabilidade térmica dos filmes com a adição de amido de milho e ácido cítrico. Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo aos resultados encontrados por Borries-Medrano *et al.* (2018) ao estudarem a adição de galactomanana e ácido cítrico em amido de milho processado por extrusão.

Portanto, pode-se considerar que a adição de ácido cítrico nas matrizes filmogênicas apresentaram maiores variações de temperatura em filmes de amido, que em filmes de galactomanana.

4.14 Perda de massa

A percentagem de perda de massa das acerolas revestidas pode ser observada na Figura 24. Todos os ensaios mostraram diferença na perda de massa ao final do armazenamento. Segundo Kupervaser *et al.* (2023), a perda de massa está associada à evaporação da água nos frutos, o que pode ser altamente significativo em altas temperaturas durante armazenamento. Além disso, a porosidade do revestimento pode permitir a evaporação da água e levar à perda de peso.

Figura 24 – Perda de massa das acerolas cobertas com as soluções filmogênicas*.



F1 - (Amido de milho); F2 - (Amido de milho + 10% Ácido cítrico); F3 - (Galactomanana); F4 - (Galactomanana + 10% Ácido cítrico); F5 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); F6 - (Galactomanana + AM + 10% Ácido cítrico); F7 - (Galactomanana + 20% Ácido cítrico); C (filme PVC).

Durante o armazenamento em temperatura ambiente, a amostra SR (sem revestimento) teve os maiores valores de perda de peso, com aumento de 47,8% no dia 2 para 19,74% no dia 12. A alta perda de peso nesta amostra pode ser atribuída a falta de revestimento do fruto. De acordo com Goswami *et al.* (2024), os frutos por serem ricos em nutrientes e apresentarem umidade elevada, sofrem significativas mudanças pós-colheita como perda de firmeza, mudança de odor, textura e sabor.

Segundo Singh (2024), os revestimentos comestíveis são finas camadas envoltas do alimento que atuam como barreira para controlar as trocas gasosas e hídricas e retardar o processo de amadurecimento, retardando a respiração e a senescência dos frutos sem causar anaerobiose. Essa diminuição na perda de água mantém a firmeza e diminui a perda de peso da fruta; ao mesmo tempo que desacelera a respiração preserva a acidez e o conteúdo de sólidos solúveis, além dos fitonutrientes, que são as principais propriedades antioxidantes das frutas (MARINGGAL *et al.*, 2020).

Pode-se observar que as acerolas revestidas com as formulações F1 e F3 tiveram maior taxa de perda de massa, 70,42% e 69,78%, respectivamente, após 12 dias de armazenamento, se comparado as formulações F4 (45,88%), F5 (36,8%), F6 (41,84%) e F7 (31,16%). A galactomanana utilizada como revestimento é capaz de modificar as trocas gasosas internas dos frutos e diminuir a perda de água através da redução da taxa de respiração (Souza *et al.*, 2021). Resultados semelhantes a esse trabalho foram encontrados por Guerrero *et al.* (2024) ao utilizar amido de milho e galactomanana de *Delonix regia* para revestir peras *D'Anjou*.

As acerolas revestidas com filme PVC (amostra C) tiveram as menores taxas de perda de massa ao longo dos 12 dias de armazenamento, 13,89 % seguido pela formulação F5 (36,8%) e F7 (31,16%). Porém, as embalagens plásticas tradicionais demoram anos para se degradar e possuem baixa taxa de reciclagem, fato que, colocam preocupações significativas em termos de poluição ambiental (Wang *et al.*, 2022).

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se considerar que a galactomanana de vagens de algaroba obtida através de processos simples de extração e secagem, apresentaram características físico-químicas semelhantes a outras fontes de galactomanana estudadas na literatura e obtiveram propriedades promissoras para o desenvolvimento dos filmes biodegradáveis.

Os filmes elaborados neste trabalho apresentaram perfil cristalográfico de natureza semicristalina, porém a adição do ácido cítrico ocasionou deslocamento nos picos, resultado da formação de ligação de éster no processo de reticulação nos filmes F4, F5, F6 e F7.

As interações químicas entre o ácido cítrico e os polissacarídeos influenciaram as propriedades de UV-vis dos filmes, diminuindo a intensidade de absorção ultravioleta nas formulações F2, F4, F6 e F7.

Em termos de propriedades mecânicas, a adição de ácido cítrico diminuiu a tensão da ruptura e aumentou o percentual de alongamento dos filmes F4 e F5. O filme F3 obteve comportamento de resistência mecânica semelhante ao filme comercial (PVC).

Ao ser avaliado o ângulo de contato, as formulações filmogênicas contendo galactomanana, amido e ácido cítrico, F6 e F7, tiveram menor hidrofilicidade e maior viscosidade com tendência pseudoplástica, comportamento típico de polissacarídeos. O potencial zeta não foi capaz de traduzir a estabilidade das soluções filmogênicas estudadas nesse trabalho, provavelmente, a repulsão eletrostática não foi o mecanismo principal de estabilização das emulsões.

Os filmes F6 e F7 formados pela mistura dos polissacarídeos amido de milho e galactomanana adicionados de agente reticulante tiveram seus parâmetros de rugosidade aumentados em comparação aos polissacarídeos isolados com ácido cítrico, e apresentaram maior estabilidade térmica.

Ao avaliar a eficiência das soluções filmogênicas como revestimento para conservação de acerola, observou-se que as acerolas revestidas com as formulações F5, F6 e F7 tiveram seu tempo de vida útil aumentados, comprovando assim a influência positiva do ácido cítrico nas propriedades de filmes de galactomanana de algaroba.

REFERÊNCIAS

AFZAL, A; KHALIQ, Z; AHMAD, S; AHMAD, F; NOOR, A; QADIR, M. B. Development and characterization of biodegradable composite film. **Environmental Technology e Innovation**, v.23, p. 1-10, 2021.

AJELOU, Z.; NIKFARJAM, N.; DENG, Y.; TAHERI-QAZVINI, N. Expanded polystyrene via stabilized water droplet by in-situ modified starch nanocrystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123863, 2019.

ALPIZAR-REYES, E; ROMAN-GUERRERO, A; GALLARDO-RIVERA, R; VARELAGUERRERO, V; CRUZ-OLIVARES, J; PEREZ-ALONSO, C. Rheological properties of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed mucilage obtained by spray-drying as a novel source of hydrocolloid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 817-824, 2018.

ALTAYAN, M. M; DAROUICH, T. A; KARABET, F. Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content. **Polymer Bulletin**, p. 1-17, 2021.

ASTM D 882-91. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual Book of ASTM Standards. **American Society for Testing & Materials**, Philadelphia, PA, 1991.

AKASH, M. S. H; REHMAN, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. **Essentials of Pharmaceutical Analysis**, p. 29-56, 2019.

BABAREMU, K; OLADIJO, O. P; AKINLABI, E. Biopolymers: A suitable replacement for plastics in product packaging. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 6, n 4, p. 333-340, 2023.

BEIGOMI, M.; MOHSENZADEH, M.; SALARI, A. Characterization of a novel biodegradable edible film obtained from *Dracocephalum moldavica* seed mucilage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.108, p. 874-88, 2018.

BORRIES-MEDRANO, E. V. *et al.* Addition of galactomannans and citric acid in corn starch processed by extrusion: Retrogradation and resistant starch studies, **Food Hydrocolloids**, v.18, p. 485-496, 2018.

BUSCH, V; ROZYCHI, V; BUERA, M.P. Chapter 22 - Galactomannans from different *Prosopis* species: Extraction, characterization, and applications. **Prosopis as a heat Tolerant Nitrogen Fixing Desert Food Legume**, p. 305-317, 2022.

BHAT, V.G.; NARASAGOUDR, S.S.; MASTI, S.P.; CHOUGALE, R. B.; SHANBHAG, Y. Hydroxy citric acid cross-linked chitosan/guar gum/poly(vinyl alcohol) active films for food packaging applications, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.177, p. 166-175, 2021.

CAVALCANTE, A. M. M.; SILVA, O.S.; NETO, G.J.S.; MELO, A.M.; RIBEIRO, N.L. Evaluation of the Antioxidant Potential of Mesquite Grains Flour in Hamburger Meat Product. **Journal of Experimental Agriculture International**, v.41, n.3, p. 1-14, 2019.

COELHO, G. O; BATISTA, M. J. A; ÁVILA, A.F; FRANCA, A. S; OLIVEIRA, L. S. Development and characterization of biopolymeric films of galactomannans recovered from spent coffee grounds. *Journal of Food Engineering*, v. 289, 2021.

COELHO, G.O.; BATISTA, M. J. A.; ÁVILA, A. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Development and characterization of biopolymeric films of galactomannans recovered from spent coffee grounds, **Journal of Food Engineering**, v. 289, 2021.

CHEL-GUERRERO, L; BETANCUR-ANCORA, D; AGUILAR-VEGA, M; RODRIGEZ-CANTO, W. Films properties of QPM corn starch with *Delonix regia* seed galactomannan as an edible coating material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 255, 2024.

CHEN, Y.; XIONG, X.; GAO, Q. Digestibility and physicochemical properties of starch-galactomannan complexes by heat-moisture treatment. **Food Hydrocolloids**, v.77, p. 853-862, 2018.

CHEN, H.; LIU, F.; YU, Z.; MA, Y.; GOFF, H.D.; ZHONG, F. Improvement in physicochemical properties of collagen casings by glutaraldehyde cross-linking and drying temperature regulating, **Food Chemistry**, v.318, p. 1-9, 2020.

CHEN, W. C; JUDAH, S. N. M. S. M; GHAZALI, S. K; MUNTHOUB, D. I; ALIAS, H; MOHAMAD, Z; MAJID, R. A. The Effects of Citric Acid on Thermal and Mechanical Properties of Crosslinked Starch Film. **Chemical Engineering Transactions**, v. 83, p. 199-204, 2021.

CRUZ, M.R.; MORAIS, J.P.S.; MUNIZ, C.R.; ROSA, M.F.; FILHO, M.S.M.S.; AZEREDO, H.M.C. Mesquite seed gum and Nile tilapia fish gelatin composite films with cellulose nanocrystals. **Food Technology**, v. 53, n.4, p.495-503, 2018.

DAI, L; LI, C; ZHANG, J; CHENG, F. Preparation and characterization of starch nanocrystals combining ball milling with acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 122-127, 2018.

DHULL, S.; SANDHU, K.; PUNIA, S.; KAUR, M.; CHAWLA, P.; MALIK, A. Functional, thermal and rheological behavior of fenugreek (*Trigonella foenum – graceum* L.) gums from different cultivars: A comparative study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 406–414, 2020.

DUDEJA, I; MANKOO, R. K; SINH, A; KAUR, J. Citric acid: An ecofriendly cross-linker for the production of functional biopolymeric materials. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 36, 2023.

EDRISI, S.A.; EL-KEBLAWY, A.; ABHILASH, P.C. Sustainability Analysis of *Prosopis juliflora* (Sw.) DC Based Restoration of Degraded Land in North India. **Land**, v. 9, n. 59, p. 1-18, 2020.

ELANGO VAN, S. M; KUMAR, S. M; SINDHU, V; MAHENDIRAN, B; MUTHUSAMY, S; KRISHNAKUMAR, G. S. Extraction, characterization and biological activity of

Galactomannan rich endosperm of *Borassus flabellifer* (Linn.) suitable for biofabrication of tissue scaffolds. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 251, 2023.

GADKARI, P. V; TU, S; CHIYARDA, K; REANEY, M. J. T; GHOSH, S. Rheological characterization of fenugreek gum and comparison with other galactomannans, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 486-495, 2018.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687-707, 2017.

GARG, R; RANA, H; SINGH, N; GOSWAMI, S. Guar gum/nanocellulose based novel crosslinked antimicrobial film with enhanced barrier and mechanical properties for food packaging. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 2023.

GEBRESAS, G. A; SZABÓ, T; MAROSSY, K. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films. **Journal of Molecular Structure**, v. 1277, 2023.

GOKSEN, G *et al.* Mucilage polysaccharide as a plant secretion: Potential trends in food and biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 230, 2023.

GOSWAMI, M; MONDAL, K; PRASANNAVENKADESAN, V; BODANA, V; KATIYAR, V. Effect of guar gum-chitosan composites edible coating functionalized with essential oils on the postharvest shelf life of Khasi mandarin at ambient condition. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, 2024.

GUERRERO, L. C; ANCONA, D. B; VEGA, M. A.; CANTO, W. R. Films properties of QPM corn starch with *Delonix regia* seed galactomannan as an edible coating material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 255, 2024.

GUO, U.; LI, X. MA, X.; SUN, X.; KOU, Y.; ZHANG, J.; LI, D.; LIU, Y.; ZHANG, H.; WU, Y. Macromolecular and thermokinetic properties of a galactomannan from *Sophora alopecuroides* L. seeds: A study of molecular aggregation, **Carbohydrate Polymers**, v. 262, p. 1- 12. 2021.

GÜRLER, N; PA,SA, S; ERDOGAN, Ö; CEVIK, O. Physicochemical properties for food packaging and toxicity behaviors against healthy cells of environmentally friendly biocompatible Starch/Citric Acid/Polyvinyl Alcohol biocomposite films. **Starch**, p 1-10, 2021.

HADINUGROHO, W; MARTODIHARDJO, S; FUDHOLI, A; RIYANTO, S; PRASETYO, J. Hydroxypropyl Methylcellulose as Hydrogel Matrix and Citric Acid-Locust Bean Gum as Negative Matrix for Controlled Release Tablet. **ACS Omega**, v. 8, p. 7767-7778, 2023.

HAMEED, A.; EL-KEBLANY, A.; ALJASMI, M.; GAIROLA, S.; PHARTYAL, S.; MOSA, K.; SOLIMAN, S. Seed provenance, thermoperiod, and photoperiod affect low water potential tolerance during seed germination of the multipurpose exotic tree *Prosopis juliflora*. **Journal of Arid Environments**, v. 195, p. 1-7, 2021.

HONG, T; YIN, J; NIE, S; XIE, M. Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective. **Food Chemistry: x**, v. 12, 2021.

HUSSAIN, M.I.; SHACKLETON, R.; EL-KEBLAWY, A.; GONZÁLEZ, L.; TRIGO, M. M. Impact of the invasive *Prosopis juliflora* on terrestrial ecosystems. **Sustainable Agriculture Reviews**, v.52, p.223-278, 2021.

Jl, Y. Synthesis of porous starch microgels for the encapsulation, delivery and stabilization of anthocyanins, **Journal of Food Engineering**, v. 302, p. 1-9, 2021.

IBIETA, G; BUSTOS, A. S; ORTIZ-SEMPERTEGUI, J; LINARES-PASTEN, J. A; PENARRIETA, J. M. Molecular characterization of a galactomannan extracted from Tara (*Caesalpinia spinosa*) seeds. **Scientific Reports**, v. 13, p. 1-11, 2023.

IGLINSKI, B; PIECHOTA, G; IWANSKI, P. Modification of Citric Acid Technology Using Electrodialysis. **Sustaniable Chemical Engineering**, v. 1, p. 62-71, 2020.

IRAVANI, S. Plant gums for sustainable and eco-friendly synthesis of nanoparticles: recent advances. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 6, p.469-488, 2020.

KAUR, J.; MEHTA, V.; KAUR, G. Preparation, development and characterization of *Leucaena leucocephala* galactomannan (LLG) conjugated sinapic acid: A potential colon targeted prodrug. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.172, p.29-40, 2021.

KALPANA, S.; PRIYADARSHINI, S.; LEENA, M. M.; MOSES, J.; ANANDHARAMAKRISHNAN. Intelligent packaging: trends and applications in food systems, **Trends in Food Science e Technology**, v. 93, p. 145-157, 2019.

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

KIM, K; KIM, C.Y. Rheological properties of arabinogalactan solutions related to the carbohydrate composition of different legumes. *Food Science and Preservation*, v. 30, p. 785-796, 2023.

KUMAR, N *et al.* Recent Trends in Edible Packaging for Food Applications — Perspective for the Future. **Food Engineering Reviews**, v.15, p. 718-747, 2023.

KUPERVASER, M.G; TRAFFANO-SCHIFFO, M. V; DELLAMEA, M. L; FLORES, S. K; SOSA, C. A. Trends in starch-based edible films and coatings enriched with tropical fruits extracts: a review. **Food hydrocolloids for Health**, v.4, 2023.

LASER, U.; ITURRIAGA, L.; RIBOTTA, P.D.; BARRERA, G.N. Combined systems of starch and *Gleditsia triacanthos* galactomannans. Thermal and gelling properties. **Food Hydrocolloids**, v. 112, p.1-10, 2021.

LEE, H. YOO, B. Agglomeration of galactomannan gum powders: Physical, rheological, and structural characterizations, **Carbohydrate Polymers**, v.126, p.1-8, 2021.

LEITE, K. S. **Influência do Processo de Fabricação nas Propriedades de Filmes Biodegradáveis de galactomanana de *Prosopis juliflora***. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

LEMOS, A. B. S; CHAVES, G; RIBEIRO, P. P.C; DAMASCENO, K. S. F. S. C. *Prosopis juliflora*: nutritional value, bioactive activity, and potential application in human nutrition. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 12, p. 5659-5666, 2023.

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**, v. 162, p. 1217-1226, 2020.

LIU, F; CHANG, W; CHEN, M; XU, F; MA, J; ZHONG, F. Film-forming properties of guar gum, tara gum and locust bean gum. **Food Hydrocolloids**, v. 98, p. 1-38, 2020.

LIU, W; WANG, T; TAO, Y; LING, Z; HUANG, C; LAI, C; YONG, Q. Fabrication of anti-bacterial, hydrophobic and UV resistant galactomannan-zinc oxide nanocomposite films. **Polymer**, v. 215, 2021.

LOPEZ, C. G; VOLESKE, L; RICHTERING, W. Scaling laws of entangled polysaccharides. **Carbohydrate Polymer**, v. 234, p. 1-23, 2020.

MA, H.; ZHU, P.; WANG, M. Effects of konjac glucomannan on pasting and rheological properties of corn starch, **Food Hydrocolloids**, v.89, p.234-240, 2019.

MACASOI, C.; PINCU, E.; JURCA, B.; MELTZER, V. Increasing the bromazepam solubility by forming eutectic mixture with citric acid, **Thermochimica Acta**, v. 702, p.1-8, 2021.

MANGARAJ, S.; YADAV, A.; BAL, L. M.; DASH, S.; MAHANTI, N. K. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: a comprehensive review. **Journal of Packaging Technology and Research**, v. 3, p. 77-96, 2019.

MARINGGAL, B; HASHIM, N; TAWAKKAL, I. S. M. A; MOHAMED, M. T. M. Recent advance in edible coating and its effect on fresh/fresh-cut fruits quality. **Trends in Food Science e Technology**, v. 96, p. 253-267, 2020.

MARQUES, T.V.; MENDES, K.; MUTTI, P.; MEDEIROS, S.; SILVA, L.; PEREZ-MARIN, A. M.; CAMPOS, S.; LÚCIO, P. S.; LIMA, K.; REIS, J.; RAMOS, T. M.; SILVA, D. F.; OLIVEIRA, C. P.; COSTA, G. B.; ANTONIO, A.C.D.; MENEZES, R. S.C.; SILVA, C.M.S.; BEZERRA, B. Environmental and biophysical controls of evapotranspiration from Seasonally Dry Tropical Forests (Caatinga) in the Brazilian Semiarid. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 287, p.1-15, 2020.

MASINA, N. *et al.* A review of the chemical modification techniques of starch, **Carbohydrate Polymers**, v.157, p. 1226-1236, 2017.

MONTEMAYOR, A. M. G.; GALLEGOS, A.C.F.; ESQUIVEL, J. C. C.; DUQUE, J. F. S.; HERRERA, R. R. Prosopis spp. functional activities and its applications in bakery products. **Trends in Food Science & Technology**, v.94, p. 12-19, 2019.

NAIR, S. S; TRAFIALEK, J; KOLANOWSKI, W. Edible Packaging: A Technological Update for the Sustainable Future of the Food Industry, **Applied Sciences**, v. 13, n. 4, p. 1-23, 2023.

NANDI, S; GUHA, P. Organic acid-compatible potato starch/guar gum blend films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 268, p. 1-11, 2021.

NASCIMENTO, J. F. **Influência do processo da fabricação nas propriedades de filmes biodegradáveis a base de galactomanana**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado em energias renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

NIKNAM, R.; MOUSAVI, M.; KIANI, H. A new source of galactomannan isolated from *Gleditsia caspica* (Persian honey locust) seeds: Extraction and comprehensive characterization. **Journal of Food Processing and Preservation**. v. 45, n. 10. p. 1-16, 2021.

NIU, C; LIU, Y; YANG, Y; WANG, R; LI, T. Advances in sulfonated modification and bioactivity of polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, 2023.

NUVOLI, L; CONTE, P; FADDA, C; RUIZ, J. A. R; GARCÍA, J. M; BALDINO, S. MANNU, A. Structural, thermal, and mechanical properties of gelatin-based films integrated with tara gum. **Polymer**, v. 214, p. 1-9, 2021.

OLAWUYI, I. F.; KIM, S.R.; LEE, W.Y. Application of plant mucilage polysaccharides and their techno-functional properties' modification for fresh produce preservation. **Carbohydrate Polymers**, v.272, p.1-16, 2021.

OZEN, I; BAHTIYARI, M. I; HAJI, A; ISLAM, S; WANG, X. Properties of galactomannans and their textile-related applications—A concise review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, p. 1001-1014, 2023.

PASHA, S.V; REDDY, C. S. Global spatial distribution of *Prosopis juliflora* - one of the world's worst 100 invasive alien species under changing climate using multiple machine learning models. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.196, n. 196, 2024.

PAVONI, J. M. F; DOS SANTOS, N. Z; MAY, I. C; POLLO, L. D; TESSARO, I. C. Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan flms. **Polymer Bulletin**, v. 78, p. 981-1000, 2020.

PRASAD, M. N. V; TEWARI, J. C. Chapter 5 - *Prosopis juliflora* (Sw) DC: Potential for bioremediation and bio-based economy. **Bioremediation and Bioeconomy**, p. 99-118, 2024.

RASHID, F.; HUSSAIN, S.; AHMED, Z. Extraction purification and characterization of galactomannan from fenugreek for industrial utilization. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 88-95. 2018.

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

RODRIGUEZ-CANTO, W.; CERQUEIRA, M. A.; CHEL-GUERRERO, L.; PASTRANA, L. M.; AGUILAR-VEGA, M. Delonix regia galactomannan-based edible films: Effect of molecular weight and k-carrageenan on physicochemical properties, **Food Hydrocolloids**, v. 103, 2020.

REN, L.; WANG, Q.; YAN, X.; TONG, J.; ZHOU, J.; SU, X. Dual modification of starch nanocrystals via crosslinking and esterification for enhancing their hydrophobicity. **Food Research International**, v. 87, p. 180-188, 2016.

RIOCON-FAZENDAS REUNIDAS RIO DE CONTAS LTDA, Farelo de Algaroba integral (Processado). Disponível em: <http://www.riocon.com.br>. Acessado em 06/12/2021.

SABERI, S.; GOLDING, J. B.; MARQUES, J. R.; PRISTIJONO, P.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Application of biocomposite edible coatings based on pea starch and guar gum on quality, storability and shelf life of ‘Valencia’oranges, **Postharvest Biology and Technology**, v. 137, p. 9-20, 2018.

SAMIMI, S. *et al.* Lipid-Based Nanoparticles for Drug Delivery Systems. In: Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 47-76.

SARAF, P; MONTAZAR, M. 7 - Extraction, structural properties, and applications of guar gum. **Natural Gums**, p. 185-260, 2023.

SELIGRA, P. G; JARAMILLO, C. M; FAMÁ, L; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agente. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016.

SELVAMANI, V. Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs. In: Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery: Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery. [s.l.] Elsevier Inc., p. 425-444, 2019.

SINGH, A. K. Recent advancements in polysaccharides, proteins and lipids based edible coatings to enhance guava fruit shelf-life: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, 2024.

SHARMA, P.; SHARMA, S.; RAMAKRISHNA, G.; SRIVASTAVA, H.; GAIKWAD, K. A comprehensive review on leguminous galactomannans: structural analysis, functional properties, biosynthesis process and industrial applications, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1-23, 2020.

SHEHATA, M. G.; DARWISH, A. M. G.; EL-SOHAIFY, S. A. Physicochemical, structural and functional properties of water-soluble polysaccharides extracted from Egyptian agricultural by-products. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 65, p. 21-27, 2020.

SILVA NETO, J. F *et al.* Extraction, Purification and Electrical Characterization of Gross Galactomannan and Purified Galactomannan Obtained from *Adenanthera pavonina* L. Seeds. **Chemistry e Biodiversity**, v. 20, 2023.

SOUZA, W. F. C; LUCENA, F. A; SILVA, K. G; MARTINS, L. P; CASTRO, R. J. S; SATO, H. H. Influence of edible coatings composed of alginate, galactomannans, cashew gum, and gelatin on the shelf- life of grape cultivar 'Italia': **Physicochemical and bioactive properties**, v. 152, 2021.

SORNSUMDAENG, K; SEEHARAJ, P; PRACHAYAWARA, J. Property improvement of biodegradable citric acid-crosslinked rice starch films by calcium oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 748-757, 2021.

SUN, M.; SUN, Y.; LI, Y.; LIU, Y.; LIANG, J.; ZHANG, Z. Physical properties and antidiabetic potential of a novel galactomannan from seeds of *Gleditsia japonica* var. *delavayi*. **Journal of Functional Foods**, v. 46, p. 546-555, 2018.

TAO, Y.; HUANG, C.; LAI, C.; HUANG, C.; YONG, Q. Biomimetic galactomannan/bentonite/graphene oxide film with superior mechanical and fire retardant properties by borate cross-linking, **Carbohydrate Polymers**, v.245, p.1-8, 2020.

TAO, Y; MA, J; HUANG, C; LAI, C; LING, Z; YONG, Q. Effects of the Hofmeister anion series salts on the rheological properties of *Sesbania cannabina* galactomannan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 188, p.350-358, 2021.

TOUMI, N.; GUESSOUM, M.; NEKKAA, S. Biocomposites based on date palm flour reinforced (70/30) polypropylene/thermoplastic starch blend: Effects of flour treatment and selective dispersion. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.33, n.19, p. 2071-2092, 2019.

UKANDE, M.D.; SHAIKH, S.; MURTHY, K.; SHETE, R. Review on pharmacological potentials of *Prosopis juliflora*. **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**, v.9, n. 4, p.755-750, 2019.

WANG, B. *et al.* Structural changes in corn starch granules treated at different temperatures. **Food Hydrocolloids**. v. 118, p. 1-7, 2021.

WANG, Y. L; LUO, J. J; HOU, X. Y; WU, H; LI, Q. Y; LI, S; LUO, Q; LI, M; LUI, X; SHEN, G; CHENG, A; ZHANG, Z. Physicochemical, antibacterial, and biodegradability properties of green Sichuan pepper (*Zanthoxylum armatum* DC.) essential oil incorporated starch films, **LWT**, v. 161, 2022.

WARDAK, M. H; KINGWASCHARAPONG, P; ARYAN, S; TANAKA, F; TANAKA, F. Preparation and characterization of corn starch-based flm: efect of citric acid or sunflower oil and its Combination. **Journal of Food Measurement and Charecterization**, v. 15, p. 1907-1915, 2021.

WU, H. *et al.* Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films, **Food Hydrocolloids**, v.97, p. 1-10, 2019.

XU, W.; LIU, Y.; ZHANG, F.; LEI, F.; WANG, K.; JIANG, J. Physicochemical characterization of Gleditsia triacanthos galactomannan during deposition and maturation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 821-828, 2020.

YAO, S; WANG, B. J; WENG, Y. M. Preparation and characterization of mung bean starch edible films using citric acid as cross-linking agente. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, 2022.

YAN, X; DIAO, M; YU, Y; GAO, F; WANG, E; WANG, Z; ZHANG, T. Influence of esterification and ultrasound treatment on formation and properties of starch nanoparticles and their impact as a filler on chitosan based films characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 179, p. 154-160, 2021.

YU, Y.; SHEN, M.; SONG, Q.; XIE, J. Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review, **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 91-101, 2018.

YUAN, L; WU, Y; QIN, Y; YONG, H; LIU, J. Recent Advances in the Preparation, Characterization and Applications of Locust Bean Gum-Based Films. **Journal of Renewable Materials**, v. 8, n. 12, p. 1565-1579, 2020.

ZEHRA, N; ALI, T. M; MUSTAFÁ, G; HASNAIN, A. Characterization of Citric Acid Treated Partially Cold-Water Swellable Sorghum and Corn Starch Extrudates; A Green Approach. **Starch**, v. 74, 2022.

ZHAO, T.; JIANG, L. Contact angle measurement of natural materials, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.161, p.324-330, 2018.

ZHAO, N.; CHAI, Y.; WANG, T.; WANG, K.; JIANG, J.; YANG, H. Preparation and physical/chemical modification of galactomannan film for food packaging, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.137, p.1060-1067, 2019.

ZHANG *et al.* Enhanced photodegradability of PVC plastics film by codoping nano-graphite and TiO₂. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 1-8, 2020.

ZHANG, W.; XIANG, Q.; ZHAO, J.; MAO, G.; FENG, W.; CHEN, Y.; LI, Q.; WU, X.; YANG, L.; ZHAO, T. Purification, structural elucidation and physicochemical properties of a polysaccharide from *Abelmoschus esculentus* L (okra) flowers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 740-750 2020.

ZHANG, W; ROY, S; ASSADPOUR, E; CONG, X; JAFARI, S. M. Cross-linked biopolymeric films by citric acid for food packaging and preservation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 314, 2023.

ZHOU, D.N.; ZHANG, B.; CHEN, B.; CHEN, H. Q. Effects of oligosaccharides on pasting, thermal and rheological properties of sweet potato starch. **Food Chemistry**, v. 230, p. 516-523, 2017.

ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X.; REN, L. Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 186-1193, 2016.

ZHU, X; HE, Q; HU, Y; HUANG, R; SHAO, N; GAO, Y. A comparative study of structure, thermal degradation, and combustion behavior of starch from different plant sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2018.