



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



JÉSSICA FELIPE DO NASCIMENTO

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DA FABRICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE GALACTOMANANA**

JOÃO PESSOA - PB

2019

JÉSSICA FELIPE DO NASCIMENTO

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DA FABRICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE GALACTOMANANA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Dra. Kelly Cristiane Gomes

JOÃO PESSOA - PB

2019

N244i Nascimento, Jéssica Felipe do.

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DA FABRICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE GALACTOMANANA /

Jéssica Felipe do Nascimento. - João Pessoa, 2019.

82 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes. Dissertação
(Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Prosopis juliflora. 2. Galactomanana. 3. Filmes Biodegradáveis. 4.
Sustentabilidade. I. Gomes, Kelly Cristiane. II. Título.

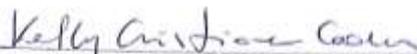
UFPB/BC

**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DA FABRICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE GALACTOMANANA**

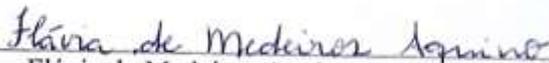
Por

JÉSSICA FELIPE DO NASCIMENTO

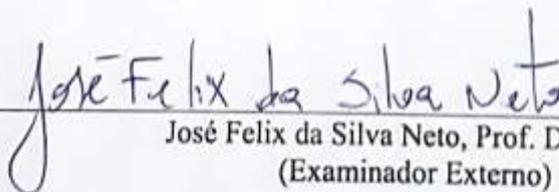
Dissertação Aprovada em 28/02/2019



Kelly Cristiane Gomes, Profa. Dra. UFPB
(Orientadora)



Flávia de Medeiros Aquino, Profa. Dra. UFPB
(Examinador Interno)



José Felix da Silva Neto, Prof. Dr. UFPB
(Examinador Externo)

JOÃO PESSOA – PB

2019

“Vá firme na direção das suas metas, porque o pensamento cria, o desejo atrai e a fé realiza”.

Lauro Trevisan

*Á Deus por todo amor e força pois sem ele esse a
realização deste trabalho não seria possível.*

*Á nossa Senhora Aparecida minha amada mãe do
céu e intercessora.*

*Aos meus pais **Maria da Penha Felipe do Nascimento** e
José Alves do Nascimento, pelo apoio incondicional e
amor durante toda minha vida...*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo em todos os momentos de minha vida, por me conceder inúmeras graças entre elas a realização de mais um sonho me tornar Mestre.

A Universidade Federal da Paraíba e ao Centro de Energias Renováveis por me proporcionar espaço físico e professores qualificados no processo de formação profissional.

A professora Kelly Cristiane Gomes, minha eterna gratidão, pelo convívio, amizade, orientação e por sempre acreditar na minha capacidade, contribuindo de forma sem igual durante toda minha formação.

A minha mãe Maria da Penha e meu pai José Alves por todo amor, carinho, paciência e dedicação para que eu concretize meus sonhos, não tem palavras suficientes para descrever minha gratidão e amor por vocês.

Aos meus Tios José Felipe, Marcos Antônio e amigos Antônio Alberto Cabral de Vasconcelos e Leni Marlene Tafeli in memória por toda motivação e confiança.

A minha amiga Michele Costa, sua mãe Raminha Costa e toda a família por me acolherem de forma tão amorosa, fizeram de sua família a minha, jamais esquecerei de todo apoio antes e durante o período de Mestrado, um laço de amizade formado para vida toda.

Á Kerolayne Santos Leite por toda ajuda e motivação durante este trabalho e a minha xará Jéssica Técnica de laboratório pela paciência e auxílio disponibilizando o laboratório durante a realização da parte experimental.

Ás servidoras do CEAR Eliane, Lia e Tereza que me recebiam todos os dias com um sorriso no rosto e me davam força nas horas que precisei.

Aos amigos Izanilde Barboza, Renata Costa, Habila, Raoni, Isaac e Edson por todo companheirismo, incentivo e pelo laço de amizade criado.

A amiga irmã Halley Dayane do Santos Ribeiro um presente de Deus em minha vida desde da época de graduação, que sempre divide comigo todas as alegrias, tristezas, ganhos, perdas e sempre me incentiva e apoia.

A toda minha família por torcerem pelo meu sucesso, obrigada.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para realização deste sonho.

Muito Obrigado!

RESUMO

O aumento no uso de embalagens plásticas derivadas de fontes não renováveis tem motivado o desenvolvimento de filmes ou coberturas biodegradáveis com o intuito de minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte indiscriminado de polímeros sintéticos. Neste contexto o polissacarídeo galactomanana representa uma boa alternativa de matéria prima renovável para formação de filmes biodegradáveis. O presente trabalho teve como objetivo analisar o potencial da galactomanana oriunda de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*) no processo de fabricação de filmes biodegradáveis depositados por Casting e Spin coating. Para elaboração dos filmes foram desenvolvidas diferentes formulações de galactomanana 5% (m/v) com adição de colágeno 9% e adicionado glicerina na proporção de 20% da mistura. As matérias primas e os filmes obtidos foram caracterizados através de análise granulométrica, rendimento de galactomanana, análise visual e tátil, espessura, Difração de Raios-X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis), análise Termogravimétrica (TGA), Resistência mecânica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Rugosidade e Ângulo de Contato (AC). As formulações foram aplicadas na forma de cobertura para avaliar a conservação de morangos pós colheita. Os resultados apresentados mostram que a metodologia utilizada para extração de galactomanana otimizou o processo de produção de filmes biodegradáveis. A técnica de deposição por Spin coating foi a que apresentou os melhores resultados quando comparados aos obtidos por Casting. Entre as formulações analisadas os filmes da formulação 1 apresentaram propriedades com potencial para substituir os polímeros sintéticos. O aumento do tempo na conservação de morangos, foi conseguido utilizando como cobertura a formulação 4.

Palavras Chaves: *Prosopis juliflora*, Galactomanana, Filmes Biodegradáveis, Sustentabilidade.

ABSTRACT

The increase in the use of plastic packaging derived from non-renewable sources has motivated the development of biodegradable films or coatings in order to minimize the environmental impacts caused by indiscriminate disposal of synthetic polymers. In this context the galactomannan polysaccharide represents a good alternative of renewable raw material for the formation of biodegradable films. The present work had the objective of analyzing the potential of galactomannan from locust bean pods (*Prosopis juliflora*) in the process of manufacturing biodegradable films. For the preparation of the films different formulations of galactomannan 5% (m/v) were developed with the addition of 9% collagen and also glycerin in the proportion of 20% of the mixture. The raw materials and the films obtained were characterized using granulometric analysis, galactomannan yield, visual and tactile analysis, thickness, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Ultraviolet-Visible Spectrophotometry Thermogravimetric analysis (TGA), Mechanical resistance, Scanning Electron Microscopy (SEM), Roughness and Contact Angle (AC). The formulations were applied as a cover to evaluate the conservation of post harvest strawberries. The results show that the methodology used for galactomannan extraction optimized the biodegradable film production process. The Spin coating deposition technique was the one that presented the best results when compared to those obtained by Casting. Among the formulations analyzed the films of formulation 1 presented properties with potential to replace the synthetic polymers. The increase in strawberry conservation time was achieved by using formulation 4 as cover.

Key words: *Prosopis juliflora*, Galactomanana, Biodegradable Films, Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Árvore de algaroba e componentes do fruto: (b) vagens, (c) capsulas, (d) sementes.	19
Figura 2: Filme biodegradável (a) e aplicação de cobertura, por imersão, em fruto (morango) (b).	21
Figura 3: Estrutura química do glicerol.....	22
Figura 4: Estrutura básica de uma galactomanana com razão manose/galactose de 2:1.	23
Figura 5: Fluxograma para separação das cápsulas dos resíduos de vagens de <i>Prosopis juliflora</i>	26
Figura 6: Fluxograma para extração de galactomanana de Algaroba.	27
Figura 7: Soluções filmogênicas	28
Figura 8: Ângulo de contato entre a gota e a superfície do sólido.	32
Figura 9: Colorímetro Minolta, modelo Chroma Meter (CR400).....	33
Figura 10: Parâmetro de cores L*, a* e b*.....	34
Figura 11: Curva de distribuição granulométrica de galactomanana de algaroba.	35
Figura 12: Curva de distribuição granulométrica de colágeno.	36
Figura 13: Filmes biodegradáveis de galactomanana de <i>Prosopis juliflora</i> depositados pela técnica de Casting.	38
Figura 14: Filmes biodegradáveis de galactomanana de <i>Prosopis juliflora</i> depositados pela técnica de Spin coating.	38
Figura 15: Difratomogramas das matérias primas Galactomanana e Colágeno.	41
Figura 16: Difratomogramas dos filmes depositados por Casting.	42
Figura 17: Difratomogramas dos filmes depositados por Spin coating.	42
Figura 18: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier das matérias-primas Galactomanana e Colágeno.	43
Figura 19: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes biodegradáveis e do PVC comercial.	44
Figura 20: Espectros de UV-Vis das matérias primas Galactomanana e Colágeno.....	45
Figura 21: Espectro de UV-Vis dos filmes depositados por Casting.	46
Figura 22: Espectro de UV-Vis dos filmes depositados por Spin coating.	47
Figura 23: Curvas termogravimétricas das matérias primas Galactomanana e Colágeno.	48

Figura 24: Curvas termogravimétricas dos filmes biodegradáveis e do filme PVC comercial.	49
Figura 25: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Casting (1000x).	51
Figura 26: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Spin coating (1000x).	52
Figura 27: Imagens capturadas na análise de rugosidade de filmes de galactomanana pela técnica de Casting.	54
Figura 28: Imagens capturadas na análise de rugosidade de filmes de galactomanana pela técnica de Spin coating.	55
Figura 29: Imagem capturada na análise de rugosidade para filme de PVC comercial.	56
Figura 30: Imagens da determinação de ângulo de contato para filmes de galactomanana depositados pela técnica de Casting. (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3, (d) Formulação 4.	58
Figura 31: Imagens da determinação de ângulo de contato para filmes de galactomanana depositados pela técnica de Spin coating. (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3, (d) Formulação 4.	58
Figura 32: Imagem da determinação de ângulo de contato para Filme de PVC.	60
Figura 33: Perda de massa de morangos por dia.	61
Figura 34: Perda de massa de morangos acumulada.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração das soluções para formação de filmes.....	28
Tabela 2: Valores de espessura dos filmes depositados pela técnica de Casting e Spin coating.	39
Tabela 3: Tensão de Ruptura (MPa) e Alongamento (%) dos filmes de galactomanana.....	50
Tabela 4: Parâmetros de rugosidade para filmes de galactomanana de algaroba depositados pelas técnicas de Casting e Spin coating.	53
Tabela 5: Valores de Ângulo de Contato (AC) dos filmes depositados pela técnica de Casting e Spin coating.	57
Tabela 6: Parâmetros de Análise de Cor (L^* , a^* , b^*) de morangos revestidos com cobertura biodegradável.....	64
Tabela 7: Aspecto visual de morangos recobertos com filmes biodegradáveis	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Geral	17
2.2. Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. <i>Prosopis juliflora</i>	18
3.2. Filmes biodegradáveis	20
3.2.1. O uso de plastificantes em Filmes biodegradáveis.....	21
3.2.2. Galactomananas.....	22
3.2.3. Técnicas de fabricação de Filmes Biodegradáveis	24
4. METODOLOGIA	26
4.1. Beneficiamento do fruto de <i>Prosopis juliflora</i> para obtenção das cápsulas.....	26
4.1.1. Extração da galactomanana das cápsulas de <i>Prosopis juliflora</i>	27
4.1.2. Produção de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba e colágeno hidrolisado	28
4.2. Técnicas para caracterização das matérias primas e dos filmes obtidos	29
4.2.4. Aspecto visual	29
4.2.5. Difração de Raios-X (DRX)	29
4.2.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	30
4.2.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	30
4.2.8. Análise Termogravimétrica (TGA)	30
4.2.9. Propriedades Mecânicas	30
4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.2.11. Rugosidade	31
4.2.12. Determinação do Ângulo de Contato	31
4.3. Análise de desempenho dos filmes biodegradáveis na conservação de frutas minimamente processadas	32
4.3.1. Determinação de Perda de Massa.....	33
4.3.2. Mudança de Cor	33
5. RESULTADOS	35
5.1. Análise granulométrica das matérias primas (Galactomanana e Colágeno)	35
5.2. Rendimento de galactomanana.....	37

5.3. Aspecto visual e tátil dos filmes biodegradáveis.....	37
5.4. Espessura dos filmes.....	39
5.5. Difração de Raios-X (DRX).....	40
5.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.7. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	45
5.8. Análise Termogravimétrica (TGA)	47
5.9. Propriedades Mecânicas	50
5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
5.11. Rugosidade	53
5.12. Determinação do Ângulo de Contato	57
5.13. Análise de Coberturas Biodegradáveis na Conservação de Morangos	60
5.13.1 Determinação de Perda de Massa.....	63
5.13.2 Análise de Cor	63
6. CONCLUSÕES	67
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS	69
ANEXOS	79

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente tem motivado a busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a redução e minimização dos impactos ambientais. Neste sentido é importante estudar e pesquisar materiais ecologicamente corretos, uma vez que o descarte inadequado, na natureza, de materiais sintéticos ocasiona impactos negativos, devido ao fato de serem resistentes a degradação levando anos para se decompor na natureza.

Tal necessidade deve ainda ao preocupante aumento na demanda de embalagens plásticas de origem petroquímica ao longo dos anos, pois este polímero pode causar sérios problemas de desequilíbrio ambiental pelo aumento de resíduos que se acumulam, colocando em risco os ecossistemas terrestres e marítimos (ROCHA *et al.*, 2014). Diante deste cenário uma solução encontrada para essa problemática é inserir no mercado polímeros biodegradáveis, derivados de matéria-prima renovável em que sua degradação seja realizada pela ação de micro-organismos.

No contexto da sustentabilidade, esse tipo de material destinado a fabricação de embalagens, tem conseguido um papel cada vez mais relevante, tornando-se a cada dia mais viável sua produção por oferecer rentabilidade para os fabricantes e consumidores do setor e conseqüentemente causar menor impacto ambiental quando comparado aos tradicionalmente encontrados no mercado (MARCOS, 2012).

Para substituição parcial dos polímeros sintéticos, os filmes produzidos a partir de polissacarídeos estão sendo constantemente analisados, em razão da alta disponibilidade de matéria prima, baixo custo e apresentarem características semelhantes à dos filmes convencionais (MORAES; RESZKA e LAURIDINO 2014). Os polissacarídeos são polímeros naturais, que possuem ampla utilização, na indústria alimentícia. Destaca-se pelas suas propriedades de espessamento e geleificação, no qual é capaz de formar biofilmes que se constituem em boa barreira aos gases (O₂ e CO₂) e com boas propriedades mecânicas (SILVA, 2017).

Para formação de biofilmes, os polissacarídeos mais utilizados são amido, galactomanana, quitosana, alginato e carragenato. Porém, as galactomananas despertam a atenção por serem considerados ingredientes importantes pela sua capacidade de formar soluções com alta viscosidade a baixas concentrações, possuir poder emulsificante e ao interagir com outros polissacarídeos formar géis. Este tipo de biopolímero (galactomanana) é constituído de longas cadeias de manose ramificadas por unidades de

galactose, sendo geralmente extraído do endosperma de sementes da família Fabaceae (leguminosa) (AQUINO, 2015).

Neste contexto, a espécie *Prosopis juliflora*, conhecida popularmente como algaroba, pertencente à família Fabaceae e destaca-se como fonte natural de galactomanana. Essa leguminosa possui sementes com endosperma rico em polissacarídeos que servem como reservatório de água e fonte de energia para o embrião, fazendo com que a morte por dessecação seja evitada (ROSA *et al.*, 2009; BHATIA *et al.*, 2014). O beneficiamento de sementes desta espécie representa uma boa alternativa de matéria-prima natural, renovável e barata para formação de filmes biodegradáveis (CERQUEIRA *et al.*, 2009).

No entanto a formação de filmes com base em polissacarídeos exige a presença de um plastificante que tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas, sensoriais e de proteção (DICK, 2014). Os filmes sem plastificantes, devido as interações que acontecem entre as moléculas dos polímeros, normalmente apresentam estrutura frágil e quebradiça (PINHEIRO *et al.*, 2010). Estudos (CHEN *et al.*, 2009; MACHADO *et al.*, 2012) também relatam que para melhorar a qualidade dos filmes a incorporação de nanocelulose pode ser utilizada como material de reforço, produzindo embalagens mais resistentes e eficientes para preservação dos produtos.

De acordo com os dados publicados pela Associação Brasileira da indústria de plásticos (ABIPLAST, 2017), a indústria alimentícia consome em torno de 40% de todo o plástico produzido no mundo, ou seja, este setor é responsável pela geração de um alto volume de resíduos. Para reduzir essa quantidade de volume, os filmes biodegradáveis estão sendo amplamente utilizados visando preservar a qualidade de frutas e hortaliças e minimizar as perdas pós colheitas, visto os filmes atuarem formando uma película que reduz a perda de água e a atividade metabólica, além de melhor o aspecto comercial e aumentar a vida de prateleira dos produtos hortifrutícolas (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Considerando o contexto exposto, este trabalho busca desenvolver e avaliar filmes biodegradáveis de galactomananas oriundas de vagens de algaroba através de diferentes técnicas de deposição, bem como obter um material adequado ao revestimento de alimentos e que possibilite reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte das embalagens tradicionais.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o potencial da galactomanana oriunda de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*) no processo de fabricação de filmes biodegradáveis.

2.2. Específicos

- Avaliar a influência de diferentes técnicas de deposição (Casting e Spin coating) na obtenção de filmes;
- Avaliar o efeito do tipo de técnica de deposição (Casting e Spin coating) nas propriedades física, química, térmica, óticas, mecânicas e microestruturais dos filmes produzidos;
- Avaliar a capacidade dos filmes obtidos nesta pesquisa para serem utilizados como embalagens para alimentos;
- Avaliar e otimizar a produção de filmes biodegradáveis oriundos de vagens de algaroba.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta secção é apresentada uma revisão bibliográfica acerca dos principais temas que possibilitam a compreensão e entendimento da dissertação. Deste modo é realizada uma explanação sobre a história e importância da espécie vegetal *Prosopis juliflora*, bem como realça a necessidade da utilização de filmes biodegradáveis oriundos de fonte renovável, como forma de minimizar os impactos ambientais causados pelo uso de embalagens tradicionais e detalha como os mesmos são formados e produzidos.

3.1. *Prosopis juliflora*

A árvore conhecida popularmente no Brasil como Algaroba ou Algarobeira (*Prosopis juliflora*) (Figura 1a) é uma leguminosa arbórea que pertence à família Fabaceae, subfamília Mimosoideae, do gênero *Prosopis*, sendo atualmente conhecidas mais de 40 espécies distribuídas na América, Ásia e África (NETO; OLIVEIRA; VALENÇA, 2015).

A Algaroba foi introduzida no Brasil na década de 1940 na região Nordeste, especificamente na cidade de Serra Talhada – PE, a partir de sementes oriundas do Peru, tendo seu cultivo difundido com a finalidade de servir como forragem para alimentação de animais e para o reflorestamento (FERNANDES, 2015).

A *Prosopis juliflora* tem despertado a atenção por ser uma espécie resistente à seca e de fácil adaptação em regiões áridas e semiáridas. Essa planta pode atingir até 18m de altura, podendo apresentar raiz pivotante ou axial que é capaz de buscar nutrientes e água em grandes profundidades. Possui caule retorcido, espinhoso e casca grossa, com folhas compostas bipinadas e inflorescências em espigas axilares (NASCIMENTO, 2008).

Os frutos ou vagens (Figura 1b) são secos, indeiscentes com forma, tamanho e peso muito variáveis. No interior das vagens é encontrado aproximadamente vinte sementes (Figura 1d), que possuem alta dureza e são protegidas por um revestimento fibroso muito resistente denominado de cápsula (Figura 1c) (ALVES JÚNIOR, 2015). As sementes de plantas da família leguminosa são compostas de endosperma geralmente ricos em galactomanana, que é um polissacarídeo neutro, de interesse para a indústria em diversos segmentos (NASCIMENTO, 2014).

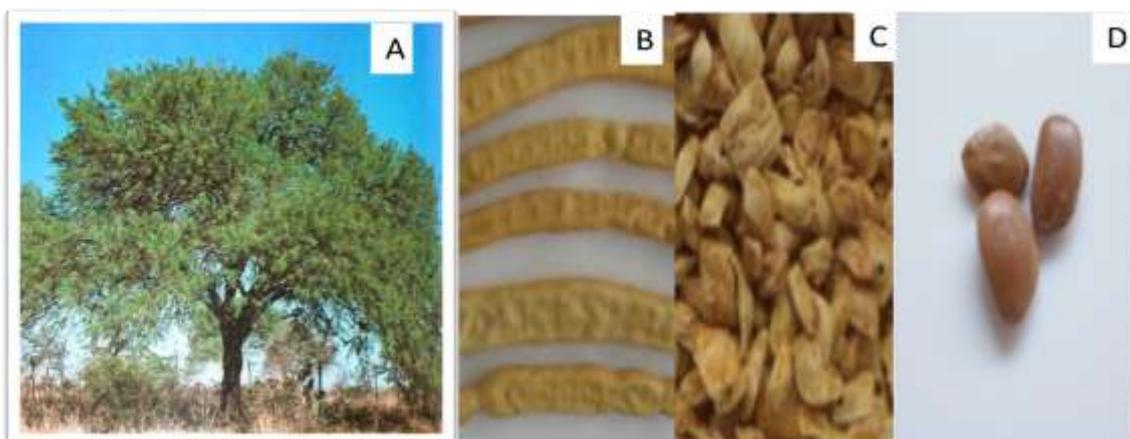


Figura 1: (a) Árvore de algaroba e componentes do fruto: (b) vagens, (c) capsulas, (d) sementes.

Fonte: Adaptado de CRUZ, 2014.

Segundo Valadares Filho *et al.* (2015), a algaroba produz alta quantidade de vagens de excelente palatabilidade, boa gestibilidade e composição química variável com valores aproximados de 83,53% de matéria seca, 9,61% de proteína bruta, 3,8% de matéria mineral, 84,96% de carboidratos totais e 95,78% de matéria orgânica, a depender do local onde é produzida.

A produção desta espécie para reflorestamento é incentivada pelos técnicos e órgãos governamentais com o objetivo de recuperar áreas degradadas, visto que é uma planta invasiva e altamente fixadora de nitrogênio, que mesmo em adversas condições de ambiente, como por exemplo solos salinos, é capaz se desenvolver, o que a torna uma boa opção para plantios em regiões áridas e semiáridas, além de servir como uma opção econômica devido aos diversos usos de sua madeira (SURIAPPARAO; PRADEEP e VINU, 2015; GOMES e MIRANDA, 2016).

No cenário atual, projetos de energia renovável estão sendo constantemente desenvolvidos, visando suprir a demanda de energia. Estes precisam conciliar a sustentabilidade e reduzir fontes emissoras de gases do efeito estufa. Assim sendo, foram multiplicados os esforços com pesquisa em decorrência do constante aumento do custo e impacto ambiental decorrente do uso de fontes não renováveis (MONTEIRO, 2011). Desta forma, observa-se a viabilidade da utilização de biomassa dos vegetais como recurso renovável para desenvolver materiais compósitos biodegradáveis.

Neste sentido, a algaroba é uma das espécies com maior capacidade de captura de CO₂ da atmosfera e rica em carboidratos e polissacarídeos e, deste modo, a biomassa

desta espécie apresenta potencial com aproveitamento energético, além de possibilitar uma utilização bastante atraente a ciência por apresentar características que pode ser utilizada para várias aplicações, tais como: carvão, forragem, produção de etanol, entre outras (SILVA *et al.*, 2007).

Na literatura, a utilização das fibras, vagens e sementes dessa espécie tem sido muito explorada como material alternativo e sustentável para desenvolver novos produtos (ALVES, 2016). Nesta pesquisa as vagens de algaroba foram aproveitadas como matéria-prima, a fim de obter filmes biodegradáveis.

3.2. Filmes Biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis ou biofilmes podem ser definidos como estruturas membranosas finas, de espessura não superior a 0,25 mm, produzido a partir de materiais biológico ou biopolímeros, cuja degradação é feita pela ação de microorganismos de ocorrência natural, que tem como finalidade proteger e prolongar a vida útil do produto embalado (ASTM, 1998; IAHKE, 2015).

De acordo com Peelman *et al.* (2013), filmes biodegradáveis apresentam vantagens ambientais que proporcionam a redução de resíduos sólidos urbanos pela substituição dos convencionais plásticos sintéticos derivados de petróleo e carvão. O material biodegradável é considerado uma nova estratégia de gestão de resíduos. Deste modo, sua utilização destaca-se em função de serem naturalmente biodegradáveis, ambientalmente amigáveis e relativamente baratos (DIAS, 2015).

Associada as vantagens ambientais, os biofilmes são práticos, seguros, não tóxicos e higiênicos, características estas que despertam o interesse da indústria de alimentos para serem aplicados na forma de filmes ou coberturas, visando aumentar a durabilidade do produto através da criação de barreiras seletivas a umidade, solutos e gases (NASCIMENTO *et al.*, 2012).

O estudioso Malherbi (2015) afirma que existe diferença entre os termos “filme” e “coberturas”, pois entende-se que filmes (Figura 2a) são produzidos separadamente para posteriormente ser utilizado no produto, já as coberturas (revestimento) (Figura 2b) são aplicadas pelo método de imersão ou aspensão, formando uma camada de material diretamente na superfície do produto.

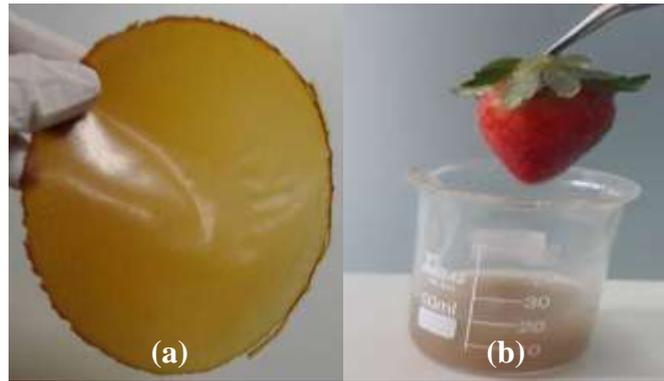


Figura 2: Filme biodegradável (a) e aplicação de cobertura, por imersão, em fruto (morango) (b).

Fonte: (a) Adaptado de FARIAS (2014); e (b) Acervo pessoal (2018).

Em produção laboratorial formam-se filmes basicamente de três constituintes: um agente formador de filme, um solvente e um agente plastificante (PATZER, 2013). Na concepção de filmes, os materiais geralmente utilizados são os polissacarídeos, proteínas e lipídeos, todos obtidos a partir de fontes renováveis. A fabricação de biofilmes representa uma alternativa estratégica para o futuro, principalmente quando em todo o seu ciclo de vida (produção agrícola, processos industriais e transporte) utiliza energia renovável (PIRES, 2014).

No Brasil, o mercado de filmes biodegradáveis ainda é considerado inconsistente, necessitando superar algumas dificuldades de conscientização para implantação deste produto. Visto isso, é importante agregar valor a este material para que seja utilizado de forma segura, econômica e eficiente (LÓPES *et al.*, 2005).

3.2.1. O uso de plastificantes em filmes biodegradáveis

Filmes biodegradáveis constituídos apenas de polissacarídeos possuem pouca resistência mecânica, moderada permeabilidade ao oxigênio e baixa proteção a umidade. No entanto quando são adicionados plastificantes adquirem propriedades interessantes, que possibilita uma maior flexibilidade das cadeias de polímero e reduzem características como dureza e densidade, aumentando a viabilidade do material (LEITE, 2018).

Os plastificantes modificam o arranjo dos polímeros atuando como solventes capazes de penetrar nas macromoléculas poliméricas provocando a separação entre elas, aumentando a mobilidade das cadeias (CORDEIRO, 2015). Segundo Pommet *et al.* (2005) plastificantes podem ser definidos como substâncias não voláteis com alto ponto

de fusão e de baixo peso molecular que ao serem incorporados a outros materiais, provocam melhorias nas propriedades físicas, mecânicas e químicas.

De acordo com Costa (2014), a escolha do agente plastificante é importante devendo ser compatível bioquimicamente com o biopolímero que pretende ser utilizado, de forma que possa evitar a separação de fases e recristalização dos polissacarídeos. Existem vários tipos de agentes plastificantes: os polióis (glicerol, sorbital), dissacarídeos (sacarose), monossacarídeos (frutose) e os lipídeos (REIS, 2011). Na formulação de biofilmes, o glicerol (Figura 3), conhecido popularmente como glicerina é um composto orgânico muito utilizado.

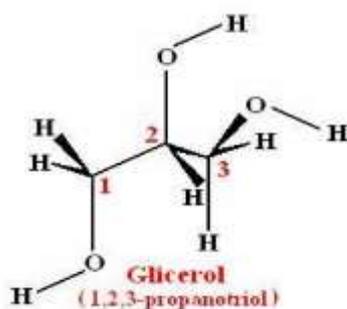


Figura 3: Estrutura química do glicerol.

Fonte: SOUZA, 2014.

O glicerol é uma substância com aparência incolor, inodora e viscosa, capaz de garantir boa qualidade ao filme biodegradável. Este plastificante tem ampla utilização na indústria de alimentos e seu uso é permitido pela Resolução de nº 386, de 5 de agosto de 1999 (BRASIL, 1999).

3.2.2. Galactomananas

Na natureza são encontrados vários tipos de polissacarídeos de reserva, dentre os principais estão as galactomananas, normalmente presentes no endosperma de sementes da família leguminosa. Porém, também pode ser obtida de outras fontes como leveduras e fungos (BUCKERIDGE *et al.*, 2000).

As sementes produtoras de galactomanana, morfológicamente são constituídas de tegumento ou casca, embrião e endosperma mucilaginoso. Nas plantas, o papel deste polissacarídeo está associado a reserva energética e a manutenção e regulação de água durante a germinação (SOARES, 2009).

As galactomananas (Figura 4) quimicamente são formadas de uma longa cadeia principal composta por unidades monossacarídicas de D-manose, ligadas através de ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, com ramificações de D-galactose, que encontram-se ligadas à cadeia principal através de ligações de hidrogênio do tipo $\alpha(1-6)$. No entanto, é possível observar diferenças na razão manose/galactose dependendo da origem e espécie que a galactomanana é extraída. Deste modo, é importante compreender como ocorre a distribuição ao longo da cadeia principal, uma vez que pode provocar alterações na solubilidade e interação molecular do polímero (POLLARD *et al.*, 2010).

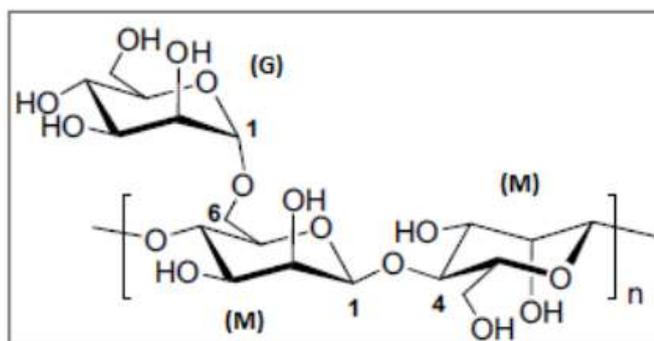


Figura 4: Estrutura básica de uma galactomanana com razão manose/galactose de 2:1.

Fonte: Adaptada de KONO *et al.* (2014).

Segundo Oliveira Filho (2015), nos últimos anos o uso de galactomananas com fins de aplicação tecnológicas tem aumentado significativamente, em virtude de sua capacidade de formar géis, de controlar a atividade de água e devido seu alto poder emulsificante, o que faz despertar o interesse comercial da indústria alimentícia, farmacêutica e de materiais.

O estudo das galactomananas oriundas de sementes foi iniciado no final do século XIX. Desde então, as pesquisas a respeito deste polissacarídeo foram intensificadas e atualmente são inúmeras as fontes conhecidas. Entretanto, comercialmente, as principais leguminosas fontes de goma são *Caesalpinia spinosa* (goma tara), *Cyamopsis tetragonolobus* (goma guar) e *Ceratonia siliqua* (goma alfarroba) (CUNHA, 2015).

Mesquita (2011) relata em seu trabalho que, na indústria, o uso dessas gomas é frequente e talvez por esse motivo tenha ocorrido a escassez de oferta e um aumento considerável para custear a produção agrícola destes polissacarídeos, forçando os fabricantes das diversas indústrias a buscarem fontes alternativas sustentáveis para atender a demanda do mercado.

Vale ressaltar, que o presente estudo tem como finalidade incrementar as pesquisas direcionadas para avaliação das propriedades químicas, físicas e mecânicas de biofilmes produzidos com galactomananas obtidos a partir das sementes de algaroba e para aplicação tecnológica.

3.2.3. Técnicas de fabricação de Filmes Biodegradáveis

Nos últimos anos, pesquisas têm sido intensificadas com o intuito de desenvolver novas técnicas, formas e procedimentos para formação de filmes biodegradáveis (BARRETO, 2003; BERTAN, 2008; ARAÚJO, 2014; COSTA *et al.*, 2016; LEITE, 2018). Porém, a técnica de Casting ainda é uma das mais utilizadas devido a praticidade e facilidade de processo. Esta é uma técnica que consiste na secagem total de uma solução filmogênica sobre um suporte formando uma matriz coesa que origina o filme (COSTA *et al.*, 2016).

Entretanto, a técnica de Spin coating também está sendo estudada e difundida por ser considerada simples. Durante este processo, deposita-se determinada quantidade de soluto na superfície de um substrato em rotação para que a solução se espalhe e ocorra a evaporação do solvente, formando películas com espessura, morfologia e topografia da superfície uniforme. É uma técnica altamente reprodutível, uma vez que é possível controlar os parâmetros de concentração de soluto e velocidade de rotação (XU *et al.*, 2018).

Na formação de filmes, diversos parâmetros devem ser observados, tais como: custo, disponibilidade de matéria prima e principalmente suas propriedades funcionais. Para tanto, a fabricação dos filmes deve ser baseada em formulações constituídas de um agente formador de filme (macromoléculas), solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros) e um plastificante (glicerol, sorbitol, entre outros) (FERREIRA, 2006).

De acordo com Soares (2012), um ponto chave na elaboração de filmes é a escolha do material a ser utilizado, uma vez que deste dependerão as interações moleculares que irão ocorrer entre todos os constituintes do material podendo conseqüentemente interferir nas propriedades funcionais.

Neste sentido a aplicação de filmes biodegradáveis como embalagens vai depender das propriedades funcionais listadas a seguir (OLIVEIRA *et al.*; 2014):

- Propriedades mecânicas de resistência e flexibilidade;
- Propriedades ópticas de cor e opacidade;

- Propriedades de barreira de permeabilidades ao vapor de água, ao oxigênio (O₂) e ao gás carbônico (CO₂)
- Solubilidade em água;
- Propriedades sensoriais.

Segundo Whido e Moraru (2013), as propriedades mecânicas desses materiais são fundamentais para manter a integridade do produto embalado, pois é importante que os biofilmes possuam alta flexibilidade para evitar falhas ou fissuras durante a produção, manuseio, transporte e armazenamento. Pesquisadores como Otoni *et al.* (2017) avaliaram as resistências mecânicas de filmes comestíveis oriundos de frutas e encontram resultados satisfatórios semelhantes aos filmes plásticos comerciais.

Em estudos realizados por Giménez *et al.* (2013) foi observado que a resistência do filme é aumentada quanto maior o teor do polímero na solução filmogênica, enquanto que a capacidade de deformação está diretamente associada ao conteúdo de plastificante utilizado. Deste modo, observa-se que as variações nas propriedades mecânicas variam em função do modo de fabricação e da composição inicial de matéria-prima.

Na indústria de alimentos, as propriedades ópticas e sensoriais são muito importantes, pois elas influenciam na aceitação do produto pelo consumidor antes da compra. Para isso, os filmes devem ser transparentes e preservar as características de cor, sabor e aroma do produto alimentício (SERNA, 2015). Adicionalmente, os filmes devem apresentar boa barreira aos gases (vapor de H₂O, CO₂ e O₂) permitindo gerar uma atmosfera modificada dentro da embalagem e impedir ou dificultar o contato entre o ambiente externo e os produtos embalados (SOARES, 2012).

O presente trabalho buscou desenvolver filmes com menor consumo energético, com processo de fabricação simples e de baixo custo.

4. METODOLOGIA

Nesta seção está destinada a parte experimental desenvolvida nesta pesquisa, desde a obtenção da matéria prima, extração da galactomanana, os métodos para elaboração dos filmes biodegradáveis, as técnicas utilizadas para a caracterização das materiais primas e dos produtos obtidos, bem como, os parâmetros e análises para aplicação dos filmes na forma de cobertura para conservação de frutas.

4.1. Beneficiamento do fruto de *Prosopis juliflora* para obtenção das cápsulas

As cápsulas foram obtidas a partir dos resíduos da extração de açúcares fermentescíveis das vagens de algaroba realizada no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos do Centro de Biotecnologia da UFPB. Esse procedimento foi realizado segundo a metodologia de Silva (2009).

Manualmente, as vagens foram fragmentadas e colocadas em contato com água em temperatura de $65 \pm 2^\circ\text{C}$ por 3 horas e após esse procedimento o material foi prensado, em uma prensa hidráulica manual, a uma pressão média de $21,2 \text{ kg/cm}^3$ por 2 (duas) vezes para separar o extrato aquoso (caldo) do resíduo (bagaço) (Figura 5).

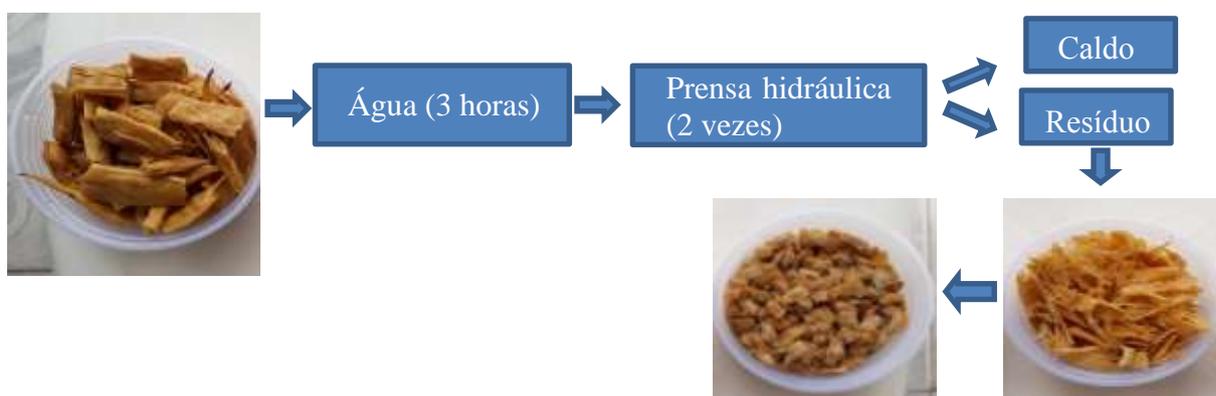


Figura 5: Fluxograma para separação das cápsulas dos resíduos de vagens de *Prosopis juliflora*.

Fonte: Acervo pessoal, 2019.

Ao término do procedimento de prensagem, pesou-se o resíduo (756,63g) que foi armazenado sob refrigeração. Posteriormente, o material foi colocado em contato com

água por aproximadamente 5 minutos para facilitar a separação das cápsulas das fibras manualmente, visto que essa operação ocasiona o amolecimento das fibras, o que, conseqüentemente facilita o manuseio. As cápsulas obtidas (256,25g) foram colocadas para secar ao ar livre por um período de 48 horas.

4.1.1. Extração da galactomanana das cápsulas de *Prosopis juliflora*

A extração da galactomanana foi feita conforme a adaptação da metodologia de Leite (2018), no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba-UFPB. As cápsulas de algaroba obtidas (256,25g), no processo descrito na seção 4.1, foram trituradas em um moinho de facas do tipo Willey e depois peneiradas (peneira de 30 mesh). O material moído foi imerso em água destilada na razão de (1:10, m/v) e em seguida, a mistura foi mantida sob agitação em um agitador magnético com aquecimento a 50 °C por aproximadamente 1 hora.

A solução obtida foi centrifugada a 500 rpm e 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. Após esse procedimento, a goma resultante foi filtrada e colocada para secar em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 horas. Em seguida para obtenção na forma de pó, a galactomanana (Figura 6) foi triturada por aproximadamente 5 minutos em moinho de bolas e pesada.



Figura 6: Fluxograma para extração de galactomanana de Algaroba.

Fonte: Acervo pessoal, 2019.

4.1.2. Produção de filmes biodegradáveis de galactomanana de algaroba e colágeno hidrolisado

Os filmes foram elaborados através de duas técnicas de deposição: a de Casting e de Spin coating, adaptando a metodologia de Leite (2018). Para obter as misturas filmogênicas, foram preparadas soluções de colágeno hidrolisado-CO 9% (m/v) agitada durante 30 minutos a 40°C e de galactomanana-GAS 5% (m/v) agitada por 1 hora a 45°C em placa de aquecimento e por aproximadamente mais 1 hora em temperatura ambiente.

Em seguida foram preparadas 4 (quatro) formulações (Tabela 1), nas quais foi misturada e adicionada Glicerina (GLI) em uma proporção de 20% da mistura, de acordo com a metodologia de Leite (2018).

O aspecto visual das formulações obtidas pode ser observado na Figura 7.

Tabela 1 – Concentração das soluções para formação de filmes

Soluções Filmogênicas			
Formulação	GA (%)	CO (%)	GLI (%)
1	100	0	20
2	50	50	20
3	75	25	20
4	25	75	20



Figura 7: Soluções filmogênicas

Fonte: Acervo pessoal, 2019.

4.2. Técnicas para caracterização das matérias primas e dos filmes obtidos

4.2.1. Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas 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.

4.2.2. 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:

$$R = \frac{(\text{MASSA FINAL DE GALACTOMANANA OBTIDA})}{\text{MASSA DE CÁPSULAS MOÍDAS}} \times 100 \quad (1)$$

4.2.3. Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes foi medida em um aparelho de perfilometria óptica sem contato CCI MP da Taylor Hobson, sendo as medidas realizadas no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) da UFPB.

4.2.4. Aspecto visual

Para cada tipo de filme, foi realizada a análise visual e tátil, visando observar a viscosidade, homogeneidade (quanto à presença de partículas insolúveis e coloração uniforme) e possibilidade de manuseio, ou seja, a facilidade em retirar os biofilmes do suporte (BERTAN, 2008).

4.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de determinação de cristalinidade das matérias-primas e dos filmes obtidos foram realizadas em um Difratorômetro da Shimadzu modelo Lab X/XRD-6000,

operando com voltagem de 30kV e corrente de 30 mA utilizando a radiação $K\alpha$ de cobre como fonte de radiação monocromática. As varreduras foram realizadas no intervalo 2θ entre 5 e 55°, incremento de 0,02°, velocidade de 0,5° min^{-1} e utilização de fenda de 1mm.

4.2.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os dados de Espectroscopia na região do Infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro da Shimadzu, modelo IR Prestige-21. As amostras de galactomanana e colágeno (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} .

4.2.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A análise 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. As amostras sólidas foram analisadas no modelo Reflectância e no modo de Absorbância com varredura de 220 a 1400 nm.

4.2.8. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB em equipamento TGA-Q50 da Shimadzu, conduzidas em intervalo de temperatura de 20 °C a 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando cadinho de platina. As massas de aproximadamente 5,0 mg foram aquecidas a uma taxa constante de 10 °C. min^{-1} .

4.2.9. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram acessadas pelo 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 triplicata para cada formulação de filme, onde os corpos de prova foram cortados em tiras de 10 mm x 40 mm e fixadas na máquina de ensaios mecânicos.

4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia dos filmes foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEO 1430 da marca Zeiss, no módulo de análises eletrosecundário. As amostras dos filmes foram colocadas sobre uma superfície adesiva de carbono com metalização da amostra. As micrografias foram obtidas nas ampliações de 500X, 1000X e 2000X a 10 KV.

4.2.11. Rugosidade

A rugosidade dos filmes foi obtida no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) da UFPB em um aparelho de perfilometria óptica sem contato CCI MP da Taylor Hobson conectado a uma unidade computadorizada contendo o software Talysurf CCI (Taylor Hobson Inglaterra) para obtenção dos dados.

4.2.12. Determinação do Ângulo de Contato

As medidas de Ângulo de Contato (Θ) foram realizadas no Laboratório de Biomateriais da UFPB. Para tal, foi realizado um sistema composto por luz fixa, pipeta de volume regulável e um aparato para amostra.

A análise foi realizada em triplicata 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. Após a estabilização da gota na superfície (10 segundos após a deposição da gota) foi registrada a imagem com a utilização de uma câmera Samsung modelo J7 Prime com resolução de 13 MP.

As medidas dos valores do ângulo de contato foram realizadas com o auxílio do programa computacional, de acesso livre, ImageJ, através de medidas de diâmetro da base da gota e da altura da mesma, onde cada gota foi medida cinco vezes.

Segundo Zisman (1964), 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, como pode-se observar na Figura 8.



Figura 8: Ângulo de contato entre a gota e a superfície do sólido.

Fonte: Leite (2018).

4.3. Análise de desempenho dos filmes biodegradáveis na conservação de frutas minimamente processadas

Para realização desse estudo foram escolhidos morangos maduros, sem presença de podridão e sem danos na superfície, na feira livre da cidade de João Pessoa – PB.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processamento de Carnes e Pescados – CTDR da Universidade Federal da Paraíba, Campus I. Inicialmente, foi realizada a sanitização dos morangos escolhidos, onde os mesmos foram lavados em água corrente e em seguida submetidos a imersão em solução de hipoclorito de sódio 0,02% m/v. Em seguida, foram enxaguados antes de iniciar o processamento com água destilada.

Após o procedimento descrito acima, os morangos foram imersos na solução filmogênica, específica, durante 1 min e em seguida, drenados em telas de nylon, conforme os diferentes tratamentos (T) a seguir:

T1 – Morangos foram armazenados sem nenhuma proteção (**Controle**);

T2- Morangos recobertos com cobertura biodegradável de galactomanana (**Formulação 1: 100% GA, 0% CO e 20% GLI**);

T3- Morangos recobertos com cobertura biodegradável de galactomanana (**Formulação 2: 50% GA, 50% CO e 20% GLI**)

T4- Morangos recobertos comr cobertura biodegradável de galactomanana (**Formulação 3: 75% GA, 25% CO e 20% GLI**);

T5- Morangos recobertos com cobertura biodegradável de galactomanana (**Formulação 4: 25% GA, 75% CO e 20% GLI**);

T6- Morangos recobertos por filmes comerciais de cloreto de polivileno (**PVC**).

Após a aplicação dos respectivos tratamentos, o armazenamento dos mesmos foi realizado em recipientes plásticos (em trélicas) acondicionados em refrigerador, sendo, posteriormente, as amostras submetidas as análises de cor e perda de massa durante 0h, 24h, 48h, 120h e 168h.

4.3.1. Determinação de Perda de Massa

A Perda de Massa (PM) foi obtida considerando a diferença entre o peso inicial da fruta e aquele obtido ao final de cada tempo de armazenamento, de acordo com a Equação 2. Os resultados foram expressos em porcentagem de perda de massa.

$$PM = \frac{(MASSA\ INICIAL - MASSA\ FINAL)}{MASSA\ INICIAL} \times 100 \quad (2)$$

4.3.2. Mudança de Cor

As análises de cor foram realizadas utilizando-se um Colorímetro (Minolta, modelo Chroma Meter (CR400)), conforme pode ser observado na Figura 9. Os parâmetros medidos foram: luminosidade L* (0 (preto) a 100 (branco)), a* [cromaticidade do verde (-60) a vermelho (+60)], b* [cromaticidade do azul (-60) para amarelo (+60)] (ver Figura 10). Os valores de a* e b* foram utilizados para calcular a tonalidade cromática (Hue) ($^{\circ}h^* = \arctan(b^*/a^*)$), o qual mostra a localização da cor em um diagrama, onde o ângulo 0° representa vermelho puro, 90° representa o amarelo puro, 180° o verde puro e 270° o azul (CARDOSO *et al.*, 2007).



Figura 9: Colorímetro Minolta, modelo Chroma Meter (CR400)

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

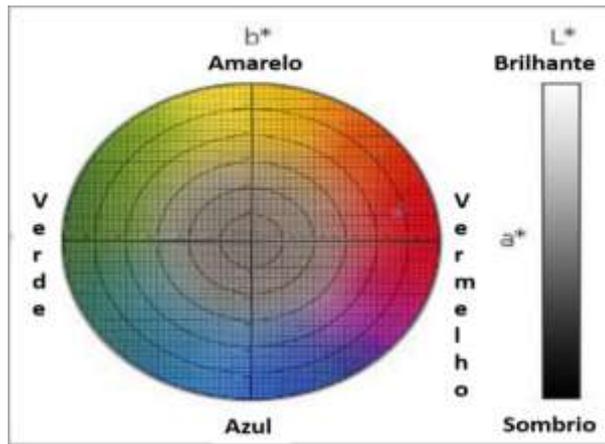


Figura 10: Parâmetro de cores L*, a* e b*.

Fonte: Adaptado de Minolta (2018).

5. RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados quantitativos e qualitativos. Nela estão expostas as caracterizações das matérias-primas (galactomanana e colágeno), bem como, das formulações filmogênicas. Os resultados foram discutidos com base nas técnicas de deposição utilizadas para elaboração dos filmes biodegradáveis, com ênfase na aplicação dos mesmos para conservação de alimentos.

5.1. Análise granulométrica das matérias primas (Galactomanana e Colágeno)

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de distribuição granulométrica da galactomanana de algaroba e colágeno hidrolisado.

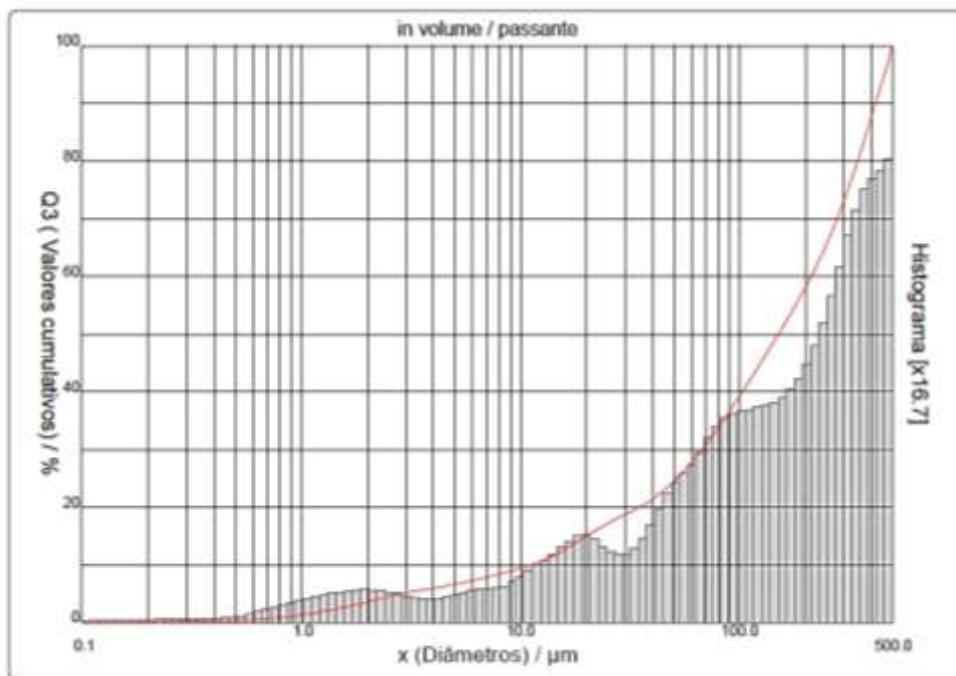


Figura 11: Curva de distribuição granulométrica de galactomanana de algaroba.

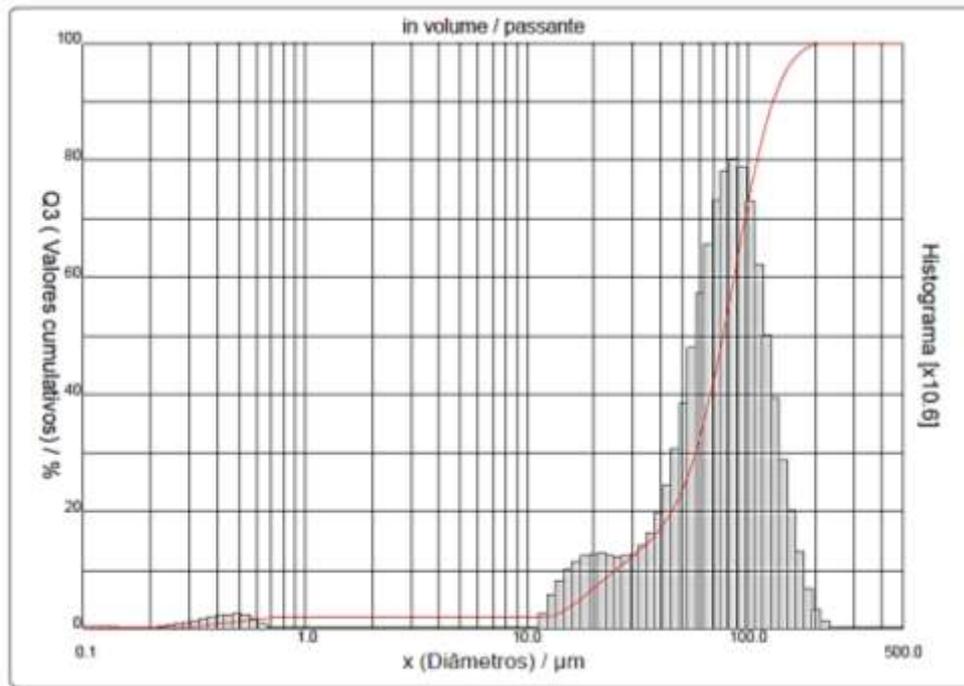


Figura 12: Curva de distribuição granulométrica de colágeno.

Na caracterização de materiais, visualizar e entender a distribuição granulométrica de uma amostra é importante, uma vez que os tamanhos das partículas são variáveis e de grande interesse para muitos processos, com impacto direto na qualidade do produto final. A distribuição do tamanho da partícula influi de maneira significativa em várias etapas de produção e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, densidade e as propriedades térmicas de produtos, deste modo a determinação do tamanho da partícula é uma etapa necessária em todos os processos que envolvam materiais na forma de pó (PAPINI, 2003).

Na Figura 11 observa-se que as partículas de galactomanana apresentam dimensões com alta variabilidade, obtendo diâmetro até 500µm. A caracterização do tamanho das partículas de galactomanana estudou a viabilidade do uso desta como matéria-prima na formação de filmes biodegradáveis e possibilitou garantir a obtenção de propriedades desejadas no produto final. Os valores médios dos tamanhos das partículas de colágeno, conforme pode ser observado na Figura 12, foram menores que os da galactomanana e apresentou maior uniformidade e homogeneidade.

A avaliação das características físicas e químicas permitiu identificar a sensibilidade das matérias-primas quando submetidas a alterações nas etapas do processamento, cujo efeito da distribuição de partículas dificultou a homogeneização da

solução base de galactomanana. No entanto, isso não alterou a uniformidade do produto final obtido.

5.2. Rendimento de galactomanana

A cada 100,00 g de cápsulas da algaroba moída foram extraídos em média 8,56 g de galactomanana seca em estufa, o que corresponde a um rendimento de 8,56% (m/m). Contudo, vários fatores podem influenciar o rendimento, como por exemplo, os fatores inerentes a origem da semente, o tamanho das partículas extraídas e a solubilidade dos polissacarídeos (SALVALAGGIO, 2010).

Nos estudos realizados por Vianna-Filho (2009), na extração de galactomanana de guapuruvu o rendimento foi de 7,5%, resultado semelhante ao encontrado nesta pesquisa. Resultado inferior foi encontrado por Rodrigues *et al* (2015) utilizando o processo de purificação, no qual o rendimento obtido de galactomanana foi de 6,6% com base na massa de sementes moídas. Valor abaixo do esperado também foi encontrado no trabalho de Nascimento (2014), em que a cada 200g de cápsulas moídas o rendimento de galactomanana final foi de apenas 6,1% (m/m).

Portanto, a metodologia utilizada neste estudo para extração de galactomanana utilizando cápsulas+sementes com apenas uma centrifugação mostrou-se eficiente em comparação com os dados encontrados na literatura, otimizando assim o processo de fabricação.

5.3. Aspecto visual e tátil dos filmes biodegradáveis

As Figuras 13 e 14 apresentam o aspecto visual dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Casting e Spin coating, respectivamente.

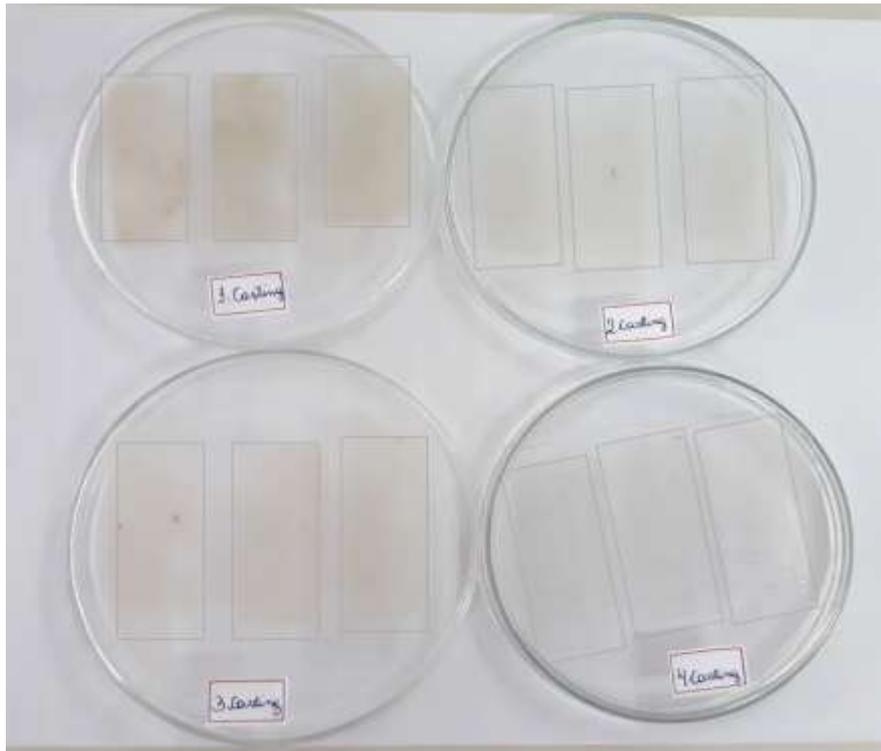


Figura 13: Filmes biodegradáveis de galactomanana de *Prosopis juliflora* depositados pela técnica de Casting.

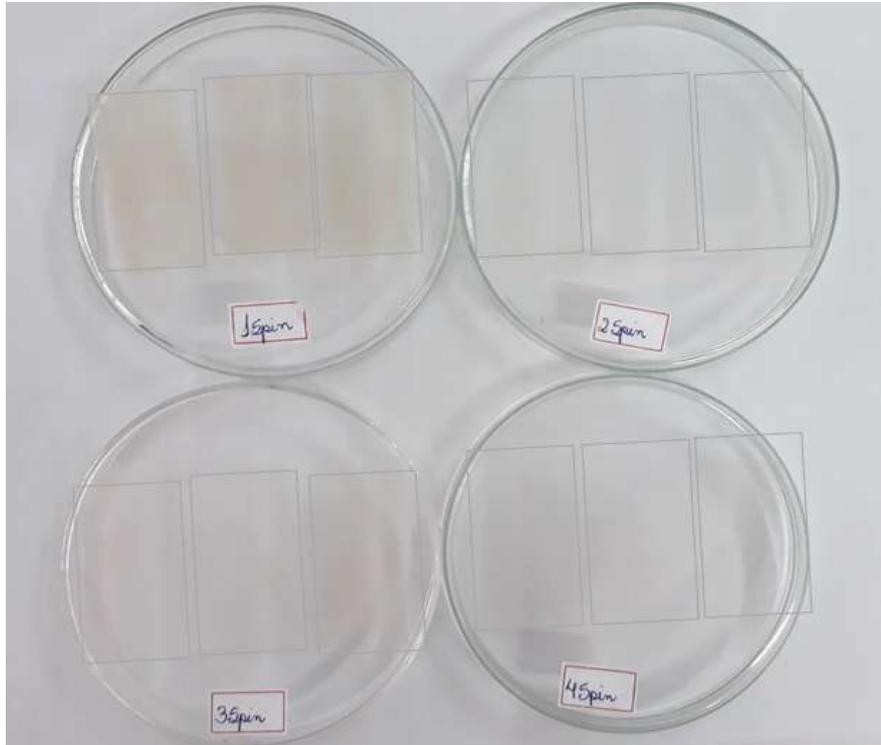


Figura 14: Filmes biodegradáveis de galactomanana de *Prosopis juliflora* depositados pela técnica de Spin coating.

Os filmes produzidos, independente da técnica de deposição utilizada, apresentaram-se visualmente homogêneos e uniformes (Figuras 13 e 14). Não foi observada a formação de bolhas e rachaduras na superfície dos filmes, o que corrobora com os resultados obtidos por Araújo (2014) ao trabalhar com filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis.

Os resultados alcançados estão em conformidade com Carvalho (1997) que trata esta como sendo uma das mais importantes propriedades de um filme e pode ser obtida pela verificação visual e tátil, no qual o filme deve apresentar uma superfície contínua e homogênea, ou seja, não deve apresentar fissuras após o processo de secagem, nem partículas insolúveis ou poros abertos.

A respeito da trabalhabilidade dos filmes apenas as Formulações 1 e 3, de ambas as técnicas, permitiram a retirada dos filmes das placas de vidro. A coloração destes também foi mais escura que os demais, o que pode ser justificado devido ao fato de que estas formulações possuem maior quantidade de galactomanana. Deste modo, os testes de resistência foram aplicados apenas para os filmes obtidos destas formulações.

Comparando as duas técnicas de deposição foi possível observar que os filmes obtidos através da técnica de Spin coating foram visualmente mais finos e homogêneos, observação que pode ser comprovada através da análise de espessura.

5.4. Espessura dos filmes

Os valores de espessura dos filmes de galactomanana obtidos a partir da técnica de Casting e Spin coating estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de espessura dos filmes depositados pela técnica de Casting e Spin coating.

Formulação	Espessura (μm)	
	Casting	Spin
1	28,28 \pm 5,41	24,38 \pm 4,93
2	16,46 \pm 4,05	13,42 \pm 2,43
3	25,42 \pm 5,69	18,16 \pm 2,85
4	7,38 \pm 2,71	0,1745 \pm 0, 41

A espessura dos filmes elaborados pela técnica de Casting variou de $28,28 \pm 5,41$ μm a $7,38 \pm 2,71$ μm e os depositados por Spin coating variou de $24,38 \pm 4,93$ μm a $0,1745 \pm 0,41$ μm (Tabela 2). A espessura dos filmes, em todas as formulações, foi diferente indicando que provavelmente a quantidade de galactomanana utilizada interferiu nesta propriedade. Santos (2012) estudou a espessura de filmes de galactomanana obtidos de *Caesalpinia pulcherrima* e glicerol e encontrou valores de espessura que mostraram uma variação de 0,063 a 0,148 mm, superior aos obtidos por galactomanana de algaroba.

Conhecer a espessura de filmes biodegradáveis é um parâmetro importante que permite obter informações sobre a resistência mecânica, propriedades de barreira a gases e ao vapor de água e possibilita realizar estimativas sobre a vida útil de alimentos revestidos com estes materiais (SILVA, 2011). Através da determinação da espessura compreende-se que não são desejáveis variações deste parâmetro em um material, por acarretar problemas no desempenho mecânico e alterações nas propriedades de barreiras.

A partir dos resultados obtidos observa-se que os filmes depositados pela técnica de Spin coating foram os que apresentaram os menores valores de espessura. Estes resultados já eram esperados, considerando que durante este processo é possível regular a rotação e o tempo que a amostra fica sujeita ao processo, resultando na formação de películas com espessura fina e uniforme. Na técnica de Casting, controlar a espessura dos filmes torna-se mais difícil, devido à dificuldade de espalhar o material quando se utiliza solução filmogênica viscosa, gerando filmes de espessuras maiores e variáveis, por não ter um controle da quantidade de solução utilizada.

5.5. Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 15 estão apresentados os difratogramas das matérias-primas Galactomanana e Colágeno para produção dos filmes biodegradáveis.

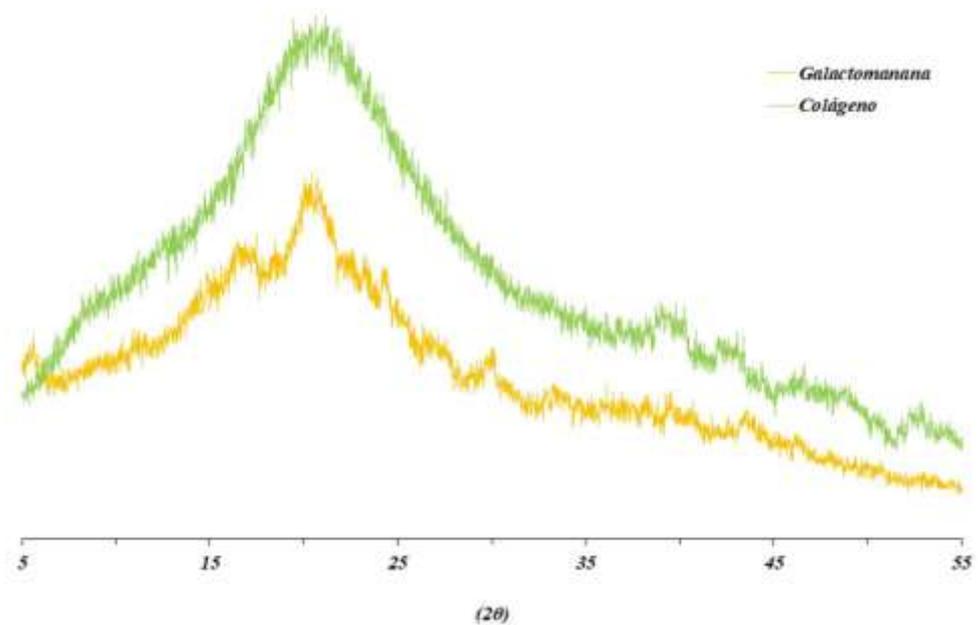


Figura 15: Difratogramas das matérias primas Galactomanana e Colágeno.

Para o colágeno hidrolisado (CO) (Figura 15) na escala de 2θ observa-se um pico largo em torno de 20° , o perfil da curva é típico de um material amorfo. Segundo Canochauca *et al* (2005) em difratogramas de raios-X a presença de picos largos significa predominância de materiais amorfos e nesse estado, as moléculas encontram-se desordenadas, para o estado cristalino observa-se o inverso as moléculas são altamente ordenadas e os picos apresentam-se bem definidos.

O difratograma obtido para galactomanana apresenta picos não definidos, com muitos ruídos, este material possui característica semicristalina. A presença de picos semi definidos podem ser causados devido ao elevado teor de açúcares presente nas vagens de algaroba (MORAES, 2014).

Nas Figuras 16 e 17 observa-se os difratogramas dos filmes obtidos pelas 4 diferentes formulações (ver Tabela 1) depositados por Casting e Spin coating, como também do Filme PVC comercial.

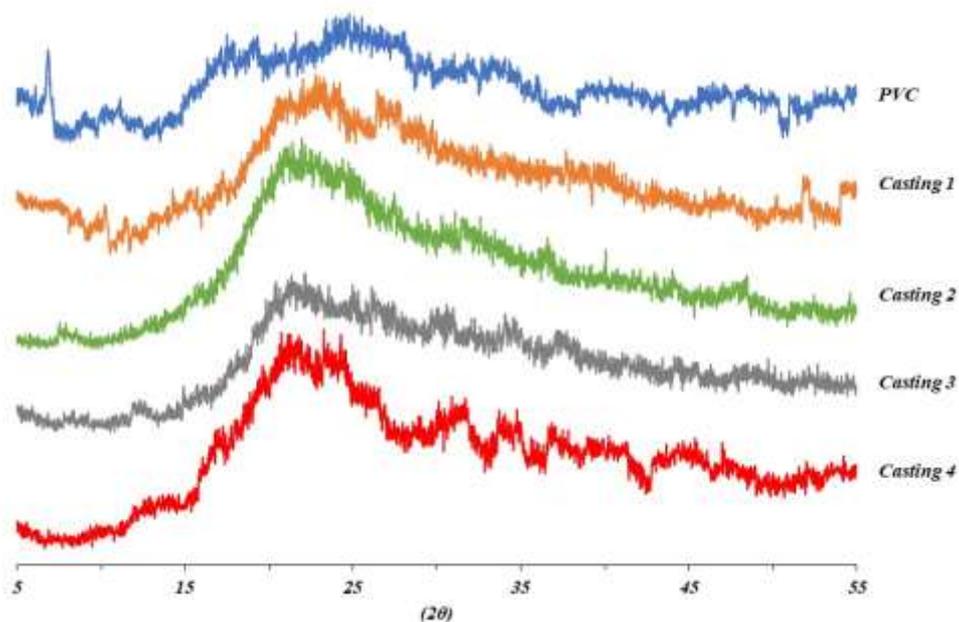


Figura 16: Difratomogramas dos filmes depositados por Casting.

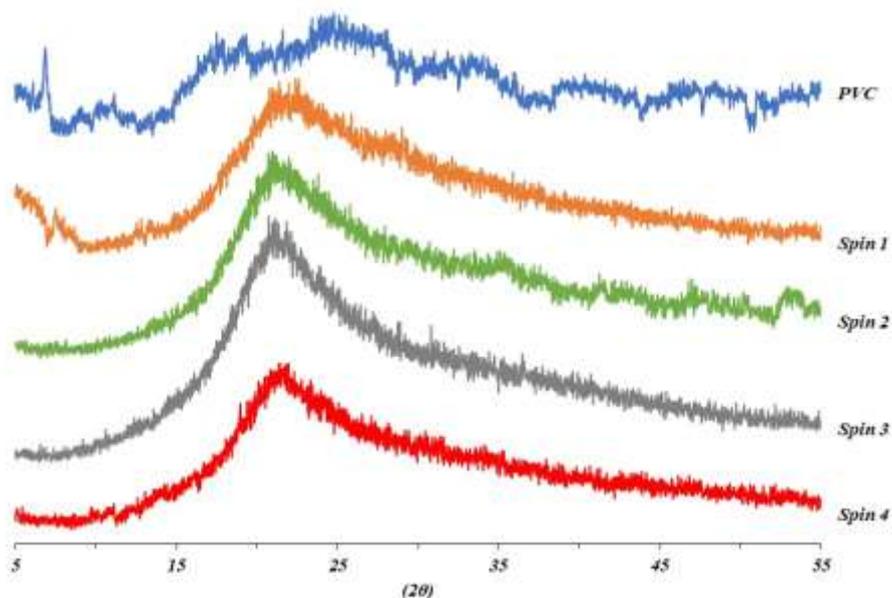


Figura 17: Difratomogramas dos filmes depositados por Spin coating.

Nos difratogramas obtidos, observa-se que ambos (Figura 16 e 17) apresentam picos largos não definidos, característicos de material amorfo. Isso justifica-se pela natureza das matérias primas. O filme PVC comercial obteve comportamento mineralógico semelhante aos produzidos por este trabalho.

Os filmes das formulações 2 e 4 com maior percentual de colágeno (Figura 16) foram os que apresentam os maiores picos. Os resultados aqui apresentados estão coerentes com Leite (2018) que obteve picos com maior intensidade para as formulações com maior proporção de colágeno.

Na Figura 17 verifica-se que os difratogramas obtidos pela técnica de Spin, apresentam picos com intensidades semelhantes, o perfil de difração destes são mais uniformes, ou seja, a temperatura de secagem, a concentração de galactomanana e a técnica de deposição não ocasionaram mudanças significativas no estado estrutural dos filmes resultantes desta técnica.

5.6. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das matérias primas Galactomanana e Colágeno.

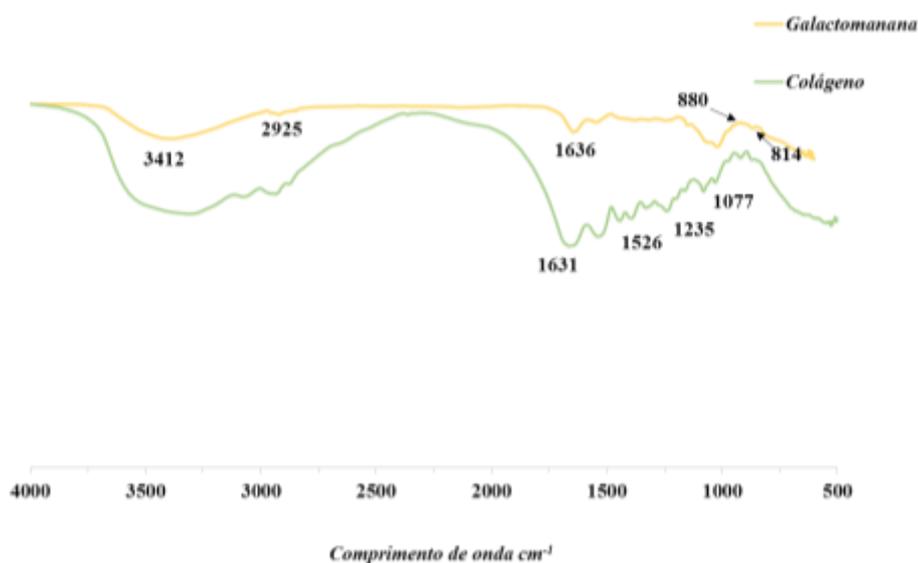


Figura 18: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier das matérias-primas Galactomanana e Colágeno.

O espectro do polissacarídeo galactomanana apresenta banda na região de 3600 a 3200 cm^{-1} , característica da deformação axial da ligação O-H, que corresponde à ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular. A banda 2925 cm^{-1} refere-se ao grupamento CH. A banda em torno de 1635 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos anéis

de galactose e manose. Na região de 815 a 880 cm^{-1} as bandas são atribuídas ao estiramento das conformações anoméricas dos polissacarídeos α -D-galactopiranosose e β -D-manopiranosose, respectivamente (RODRIGUES *et al*, 2015).

No espectro do colágeno observa-se regiões de amida I, II e III que estão associadas a conformação das cadeias peptídicas do colágeno (Figura 18). A banda de amida I é relacionada a deformação axial da ligação C=O, com frequência na faixa de 1600 a 1660 cm^{-1} . A banda de amida II associa-se a deformação angular N-H e o estiramento C-N com faixa de 1500 a 1550 cm^{-1} . Na faixa de 1220 a 1320 é encontrada a banda de amida III (BATISTA, 2008).

A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes de galactomanana de algaroba obtidos pelas 4 (quatro) diferentes formulações e do filme PVC comercial.

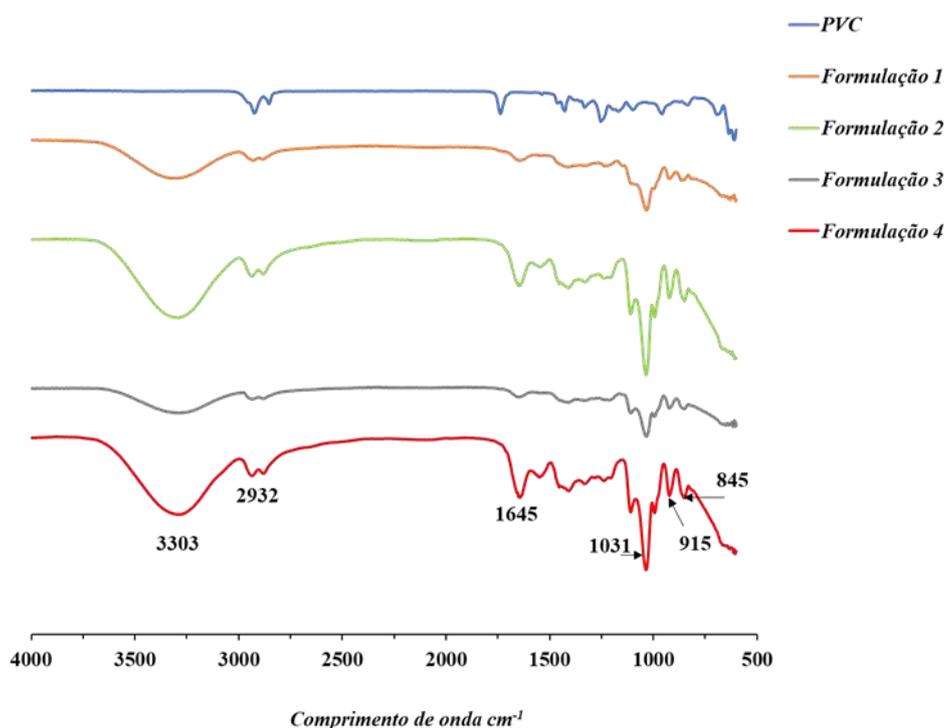


Figura 19: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos filmes biodegradáveis e do PVC comercial.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi aplicada neste estudo para avaliar as possíveis interações das diferentes concentrações de galactomanana e colágeno quando incorporados nos filmes biodegradáveis. Esta técnica foi aplicada para os filmes de uma única técnica, uma vez que as formulações aplicadas por Casting e Spin

são as mesmas, de modo que nesta análise e na análise Termogravimétrica (TGA) a técnica de deposição dos filmes não foi avaliada.

De acordo com os espectros obtidos para os filmes da Figura 19 é possível observar que apesar das diferentes formulações os espectros apresentaram-se similares, o que pode ser justificado pelos modos vibracionais das matérias primas. Observa-se que não houve a formação de novos grupos funcionais, verificando que o processo de extração e secagem da galactomanana não afetou o comportamento das interações químicas, corroborando com os resultados obtidos por Leite (2018) que utilizou dois tipos de secagem e observou que não ocorreu a formação de novas bandas vibracionais.

No entanto, observa-se que as bandas vibracionais do filme PVC comercial foram diferentes dos filmes produzidos neste estudo. Isto, justifica-se devido a composição química do polímero (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

5.7. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção ultravioleta das matérias-primas colágeno e galactomanana estão apresentados na Figura 20.

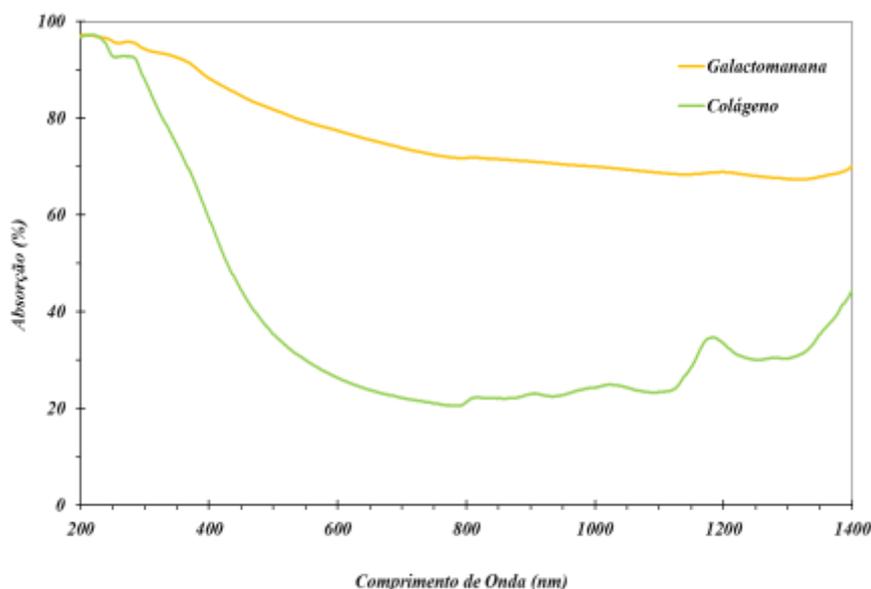


Figura 20: Espectros de UV-Vis das matérias primas Galactomanana e Colágeno.

Na Figura 20 observa-se que o colágeno na região de comprimento de onda de 200-280 nm, apresentou intensa absorção. Na literatura, encontra-se registro que a maioria das proteínas, a exemplo do colágeno, tem um máximo de absorção até 280 nm por apresentarem aminoácidos em baixas quantidades que absorvem luz na região próxima do ultravioleta (HUANG *et al.*, 2005).

Observa-se, ainda, que a galactomanana apresenta absorção (entre 100 e 70%) em ampla faixa de comprimento de onda (200 a 1400 nm, aproximadamente). Os autores Moreno-Trejo e Sánchez-Domínguez (2016) confirmam que este resultado ocorre devido a presença de vários monossacarídeos presentes no polímero como glicose, galactose, manose e ácido glucurônico.

Na Figura 21 e 22 observa-se os espectros de absorção ultravioleta dos filmes depositados pela técnica de Casting e Spin Coating.

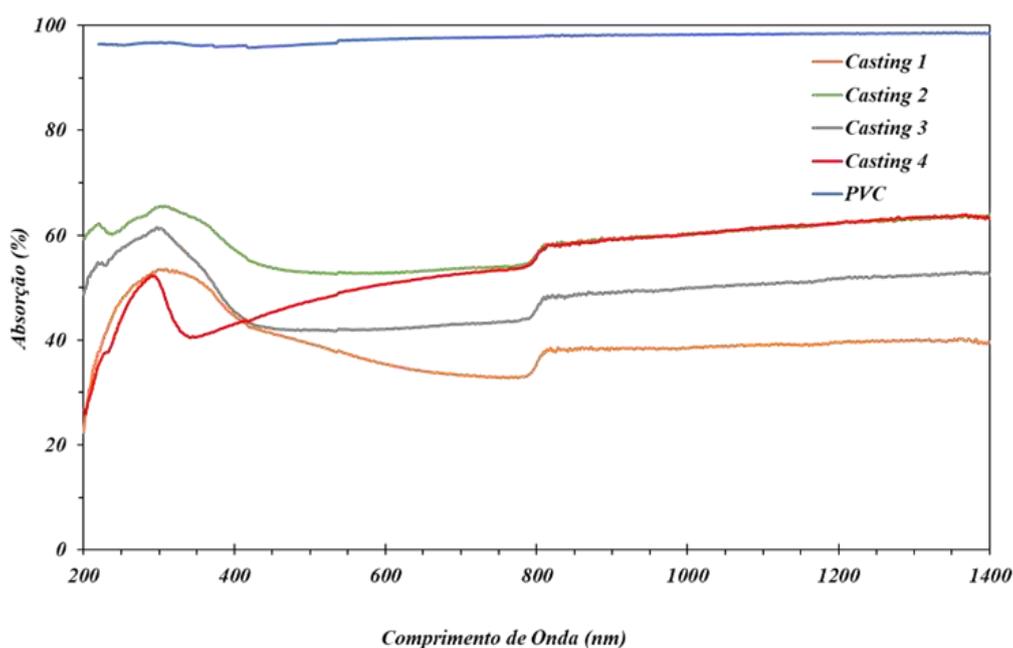


Figura 21: Espectro de UV-Vis dos filmes depositados por Casting.

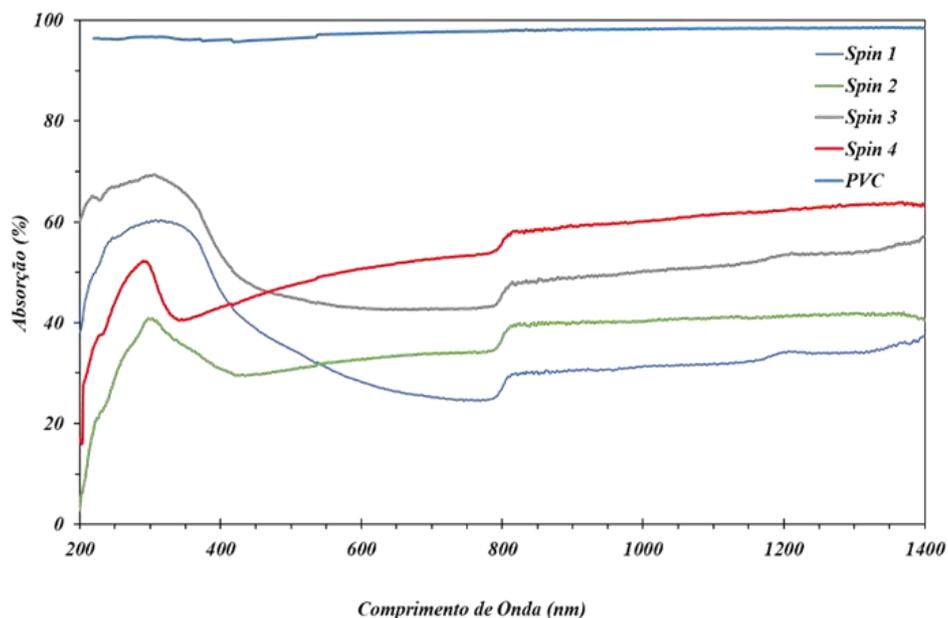


Figura 22: Espectro de UV-Vis dos filmes depositados por Spin coating.

A análise por espectroscopia na região do UV-Vis foi realizada afim de comparar as características de absorção das moléculas dos filmes biodegradáveis na região do ultravioleta e no visível (UV-Vis).

Os filmes de galactomanana em ambas as técnicas de deposição apresentaram espectro de UV-Vis com comprimentos de ondas semelhantes (Figura 21 e 22). No entanto, o comportamento de absorbância das formulações foi diferente. Observa-se que a formulação 4, em comparação com os filmes das demais formulações, foi a que obteve maior amplitude de absorção nas duas técnicas analisadas. Já para o filme PVC comercial, pode-se observar que o mesmo obteve curva de absorbância diferente dos filmes produzidos neste trabalho, com o maior percentual de absorção entre todos os filmes.

5.8. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 23 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das matérias-primas Galactomanana e Colágeno.

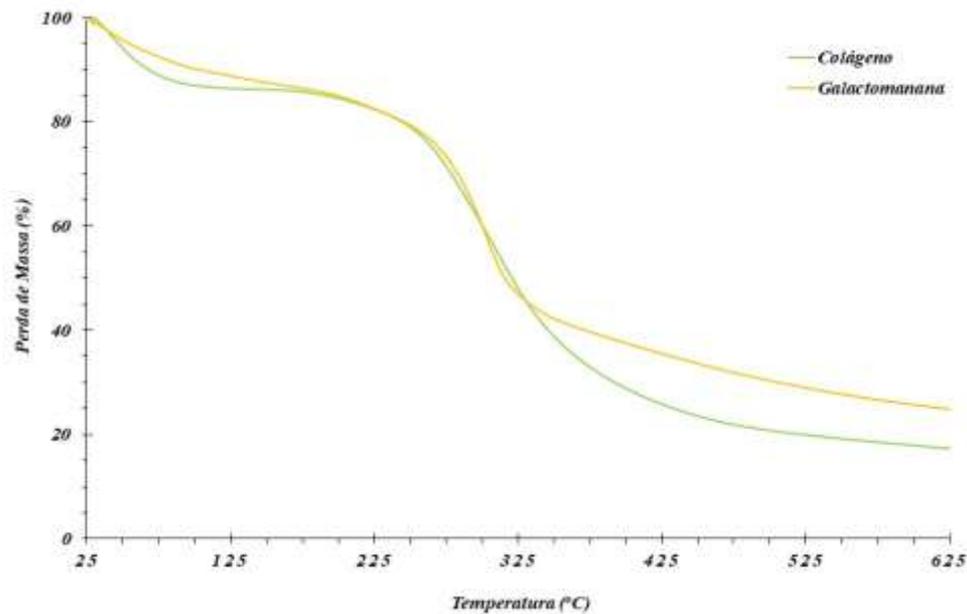


Figura 23: Curvas termogravimétricas das matérias primas Galactomanana e Colágeno.

Nas curvas de TG apresentadas na Figura 23, observa-se três eventos térmicos, com perda de massa que se associa a desidratação, decomposição e carbonização das matérias-primas empregadas na pesquisa. O primeiro evento ocorre entre 25 °C e 125 °C e resultou em uma perda relativamente de aproximadamente 10%, correspondente a evaporação de água presente nas matrizes.

O segundo evento ocorreu de 250°C a 350°C, no qual é observado uma perda de 40% e de 37%, atribuídos a degradação da estrutura da molécula de colágeno e galactomanana, respectivamente, e o terceiro em torno de 400 °C a 625 °C, relacionado a carbonização do material. O perfil das curvas está de acordo com os obtidos nos estudos de Penha (2016).

A Figuras 24 apresentam a degradação térmica dos filmes biodegradáveis e do filme PVC comercial.

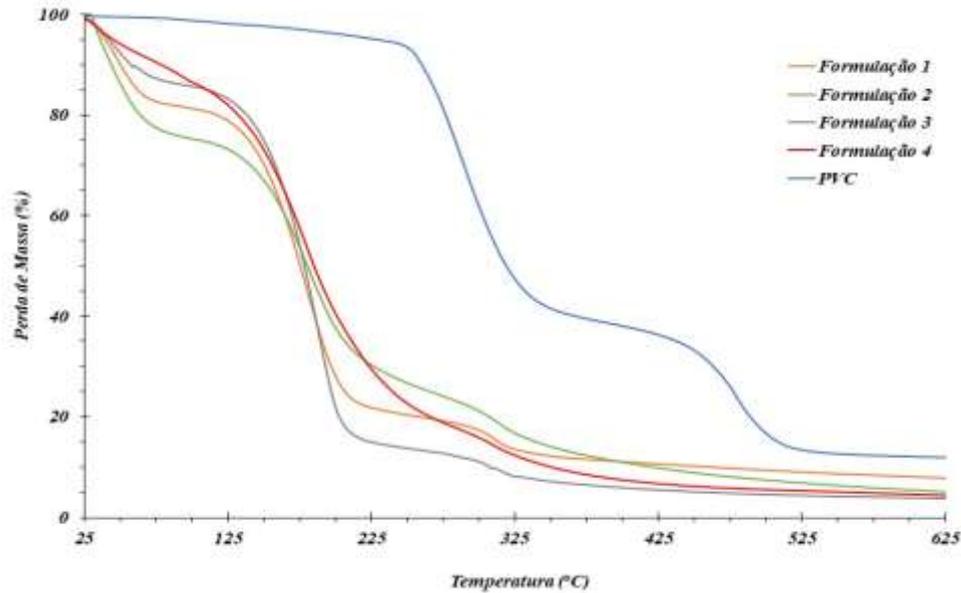


Figura 24: Curvas termogravimétricas dos filmes biodegradáveis e do filme PVC comercial.

Através desta análise foi possível avaliar a perda de massa dos biofilmes submetidos a um programa de temperatura controlado. Conhecer as propriedades térmicas a respeito da degradação de filmes ou coberturas biodegradáveis são de grande interesse por determinarem o comportamento do material durante o processo de fabricação, manipulação, armazenamento e consumo (DAMAS, 2015).

Nas curvas termogravimétricas da Figura 24 observa-se perda de massa de 12%, 24%, 14% e 13% para os filmes da formulação 1, 2, 3 e 4, respectivamente, da temperatura ambiente até aproximadamente 100°C e que se refere a perda de massa decorrente da evaporação de água presente nos filmes e que são semelhantes as encontradas para as matérias-primas empregadas no processo de fabricação dos filmes.

Na faixa seguinte, entre 125 °C e 220 °C, os filmes da formulação 1 e 3 apresentam perda de massa diferentes, em torno de 57% e 67% respectivamente. Observa-se que no filme PVC até a temperatura de 250 °C, a perda de massa é mínima, na ordem de 7%, aproximadamente, indicando que este apresenta maior estabilidade, quando comparado aos demais filmes, até aproximadamente 500 °C.

O decréscimo na estabilidade térmica dos filmes durante o aquecimento, associa-se a estrutura ordenada inicial dos filmes que são gradualmente destruídas. Isto, ocorre em função das quebras de ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular os quais conferem aos filmes o ordenamento da matriz polimérica (BARRETO, 2003).

5.9. Propriedades Mecânicas

A Tabela 3 apresenta os resultados para tensão de ruptura e alongamento dos filmes de galactomanana.

Tabela 3: Tensão de Ruptura (MPa) e Alongamento (%) dos filmes de galactomanana.

Amostra	Tensão de Ruptura δ (MPa)	Alongamento (%)
Casting 1	1,70 \pm 0,14	35,40
Casting 3	0,79 \pm 0,13	30,78
Spin 1	1,89 \pm 0,09	46,38
Spin 3	0,85 \pm 0,11	47,25
PVC	2,90 \pm 0,12	48,37

A Tabela 3 apresenta os resultados de resistência mecânica relativo a média de 3 leituras de ensaios para cada tipo de formulação. As propriedades mecânicas foram avaliadas apenas para os filmes resultantes da formulação 1 e 3 (Tabela 3), em virtude de que as amostras das outras formulações não formaram filmes que possibilitassem a realização desta análise.

Analisar as propriedades mecânicas de tração e alongamento para identificação e caracterização de filmes é útil por expressarem a resistência do material ao rompimento quando submetidos a tração, de forma que possibilite manter a integridade do produto embalado. Neste sentido, os filmes e coberturas devem apresentar elevada resistência a ruptura e serem flexíveis o suficiente para se adequar a inesperadas deformações dos alimentos.

Pela Tabela 3 é possível observar que a concentração de polissacarídeo exerceu efeito positivo sobre a tensão de ruptura e alongamento. Observa-se que os filmes da formulação 1, com maior concentração de galactomanana, caracterizaram filmes mais resistentes com valores de 1,70 a 1,89 MPa. Isto, pode estar associado ao fato de que as propriedades de tração e alongamento dos filmes ocorrem em função das interações entre os componentes, ou seja, da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias dos constituintes (HENRIQUE, 2002).

Observa-se na Tabela 3 que os filmes depositados pela técnica de Spin obtiveram resultados superiores aos de Casting, tanto em termos de tensão de ruptura quanto de

alongamento, demonstrando que a utilização desta técnica possibilita a formação de filmes com elevada resistência mecânica. Verifica-se, ainda, que os resultados da formulação Spin 1 foram próximos ao do filme PVC comercial ($2,90 \pm 0,12$ MPa e 48,37%), ou seja, os filmes da formulação 1 apresentam propriedades mecânicas com potencial para substituir os filmes tradicionalmente encontrados nos mercados.

Para trabalhos futuros recomenda-se estudar a influência de diferentes concentrações do Glicerol nas propriedades mecânicas, visto que a literatura reporta que a presença do plastificante pode diminuir as interações intermoleculares, resultando em filmes menos rígidos (LOBATO, 2005).

É importante ressaltar que a metodologia aplicada para extração de galactomanana utilizando cápsulas+sementes com apenas uma centrifugação conseguiu resultados positivos em termos de resistência mecânica.

5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 25 e 26 apresentam as micrografias dos filmes obtidos pelas técnicas de Casting e Spin coating.

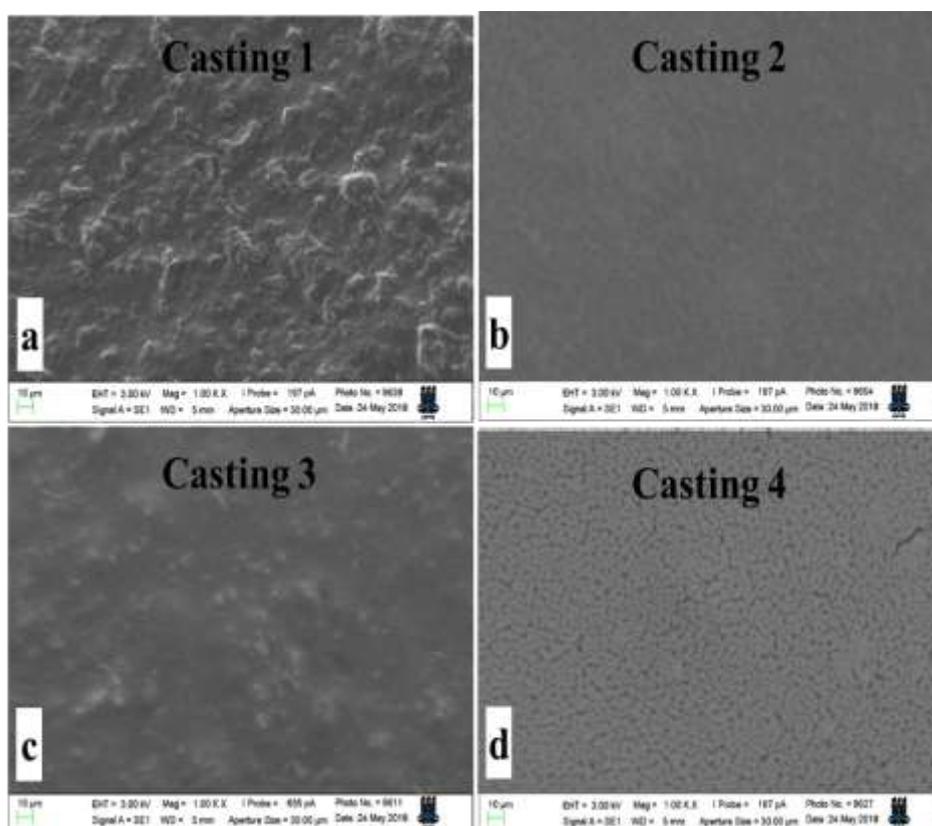


Figura 25: Micrografias dos filmes de galactomanana de algroba depositados pela técnica de Casting (1000x).

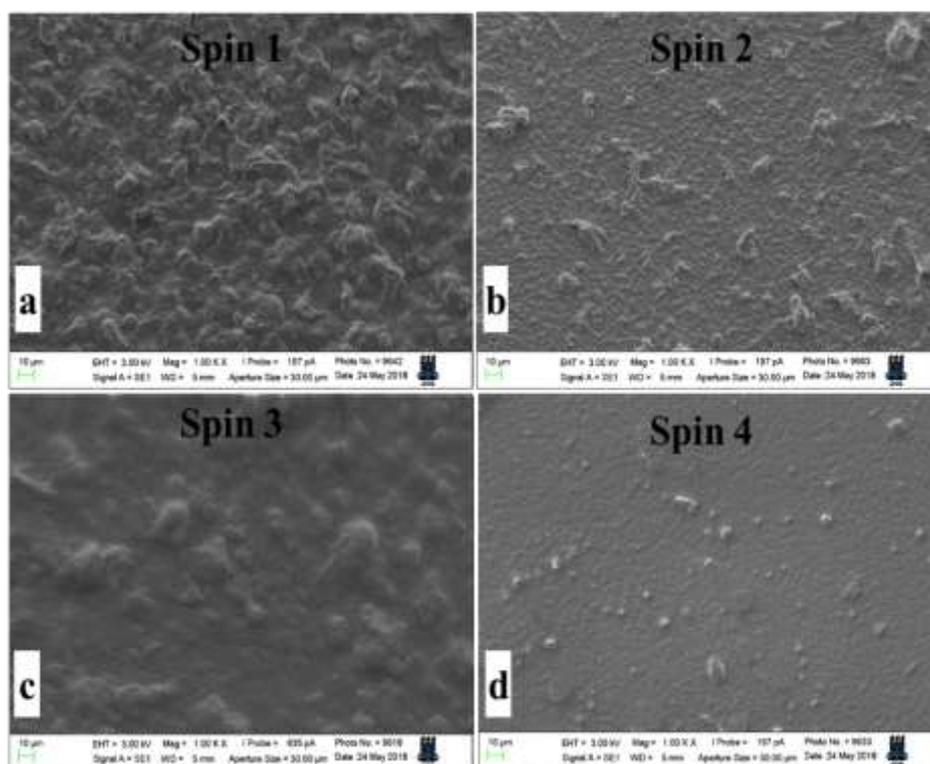


Figura 26: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Spin coating (1000x).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura forneceram informações relevantes a respeito da interação entre os constituintes galactomanana, colágeno e glicerol, bem como sobre a homogeneidade, possibilitando uma melhor discussão dos dados obtidos sobre a influência das diferentes concentrações de galactomanana e das diferentes técnicas de deposição na estrutura dos biofilmes.

De forma geral, percebe-se que os filmes observados nas Figura 25 e 26 apresentam aspecto similar, não tendo sido observada influência significativa da técnica de deposição na microestrutura dos filmes, quando comparadas com a influência da concentração de galactomanana, que acarretou variação no relevo da superfície e obtenção de uma matriz contendo poros e granulados distribuídos irregularmente, quanto maior o teor de galactomanana.

De acordo com Cruz (2014), a formação de grumos está associada a galactomanana, devido a difícil dissolução, em que a goma em contato com o colágeno e o glicerol criam uma situação de aglomeração dificultando o processo de homogeneização de filmes. Neste sentido, percebe-se que a distribuição do tamanho das partículas exerceu influencia na homogeneidade dos filmes.

Na Figura 25d, do filme da formulação 4, observa-se o aparecimento de trincas ou rachaduras. Isso pode ser atribuído a técnica de deposição Casting que não possibilita um espalhamento das soluções filmogênicas de forma homogênea, bem como a secagem do material pode ocasionar um maior grau de cristalização da matriz.

Nas micrografias obtidas observa-se que todos filmes obtidos pela técnica de Spin coating (Figura 26) apresentaram superfície homogênea sem a presença de rachaduras, fato que confirma a eficiência desta técnica para elaboração de biofilmes.

Contudo, Teixeira (2017) ressalta que analisar somente a estrutura física de um filme não é o suficiente para avaliar seu desempenho, esta característica é utilizada para nortear as análises que testam a funcionalidade do mesmo.

5.11. Rugosidade

Os resultados dos parâmetros de rugosidade para os filmes de galactomanana de algaroba depositados pelas técnicas de Casting e Spin coating estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de rugosidade para filmes de galactomanana de algaroba depositados pelas técnicas de Casting e Spin coating.

Técnica de Deposição	Parâmetros de Rugosidade			
	Ra (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)	Sa (μm)
Casting 1	0,09 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,55 \pm 0,10	0,166
Casting 2	0,02 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,14 \pm 0,03	0,0477
Casting 3	0,08 \pm 0,01	0,07 \pm 0,02	0,28 \pm 0,07	0,119
Casting 4	0,01 \pm 0,00	0,04 \pm 0,00	0,19 \pm 0,01	0,0142
Spin 1	0,08 \pm 0,01	0,11 \pm 0,02	0,59 \pm 0,14	0,018
Spin 2	0,18 \pm 0,03	0,25 \pm 0,03	1,46 \pm 0,17	0,266
Spin 3	0,33 \pm 0,08	0,52 \pm 0,11	3,28 \pm 0,55	0,552
Spin 4	0,07 \pm 0,02	0,10 \pm 0,03	0,50 \pm 0,19	0,109
PVC	0,01 \pm 0,00	0,03 \pm 0,00	0,21 \pm 0,01	0,0141

As imagens topográficas das superfícies dos filmes estão apresentadas nas figuras 27 e 28.

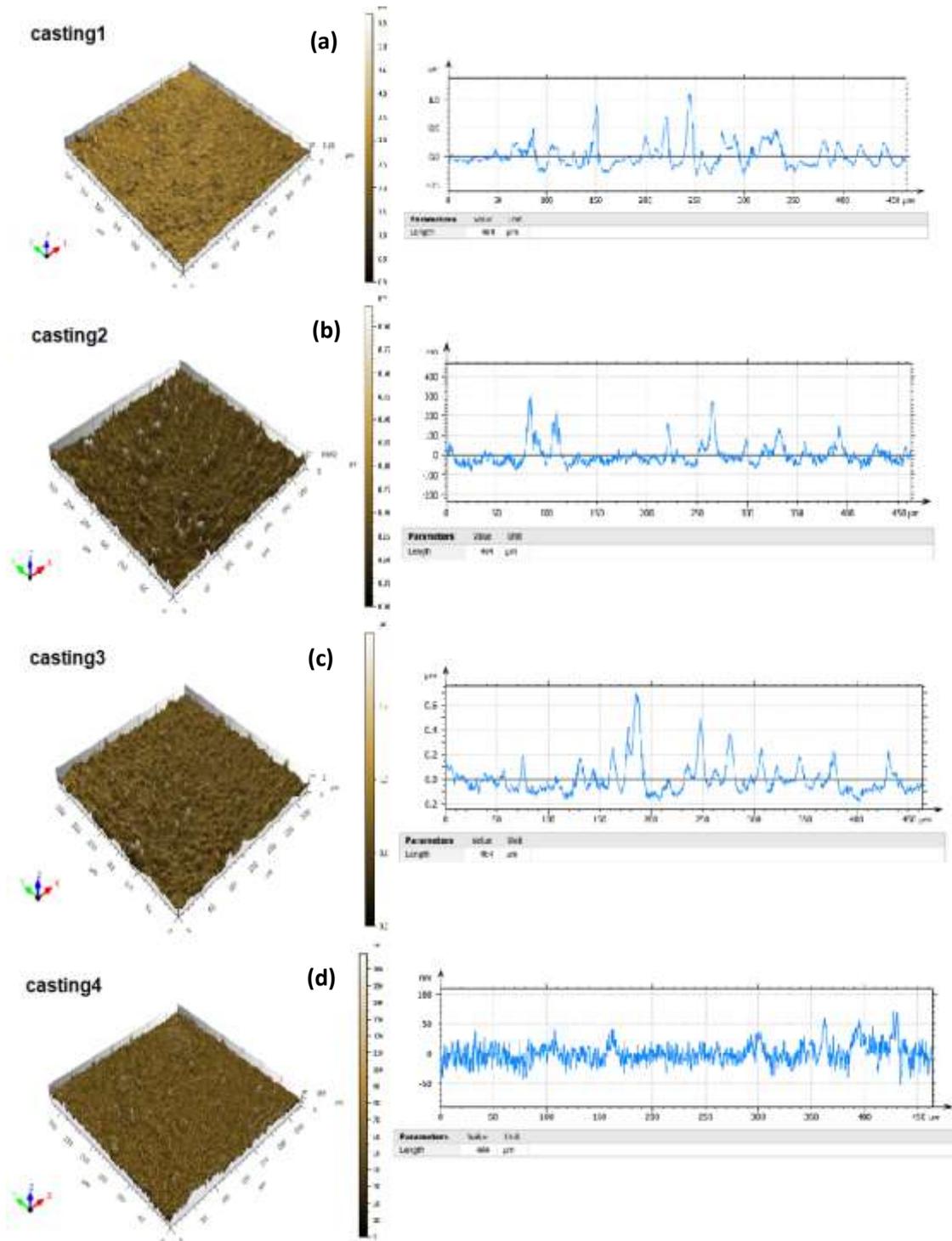


Figura 27: Imagens capturadas na análise de rugosidade de filmes de galactomanana pela técnica de Casting.

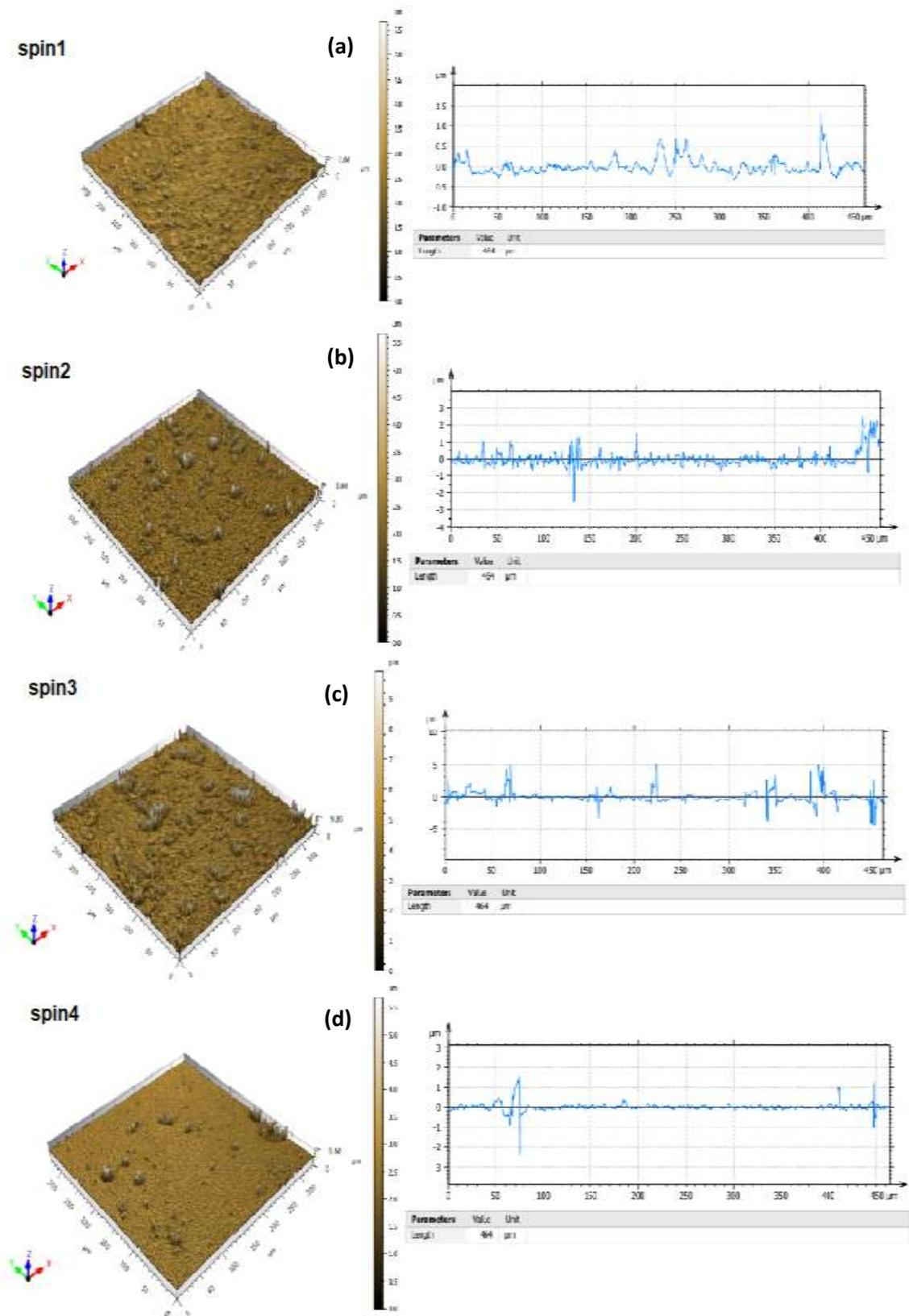


Figura 28: Imagens capturadas na análise de rugosidade de filmes de galactomanana pela técnica de Spin coating.

As características topográficas das superfícies, em imagem tridimensional (3D), fornecem informações de alta estabilidade e confiabilidade, gerando grande número de perfis em áreas pré-estabelecidas avaliando medidas lineares, como também dados de distribuição de picos e vales para identificar as propriedades de rugosidade superficiais das amostras (SAITO; LOVADINO; KROLL, 2000).

Pode-se observar pela Tabela 4 que os filmes obtidos pelas formulações 2 e 3 depositados pela técnica de Spin coating apresentaram superfície com os maiores parâmetros de rugosidade (R_a , R_q , R_z) entre os filmes analisados. Isto, pode ter ocorrido em virtude da leitura do equipamento, que ao passar por pontos com grânulos de galactomanana, elevou os resultados.

Pelas Figuras 27 e 28 pode-se observar que os filmes obtidos por Spin coating apresentaram superfícies menos ásperas quando comparados aos obtidos por Casting. Estes resultados estão de acordo com os encontrados no trabalho de Leite (2018).

A imagem de rugosidade do Filme PVC comercial apresenta-se na Figura 29.

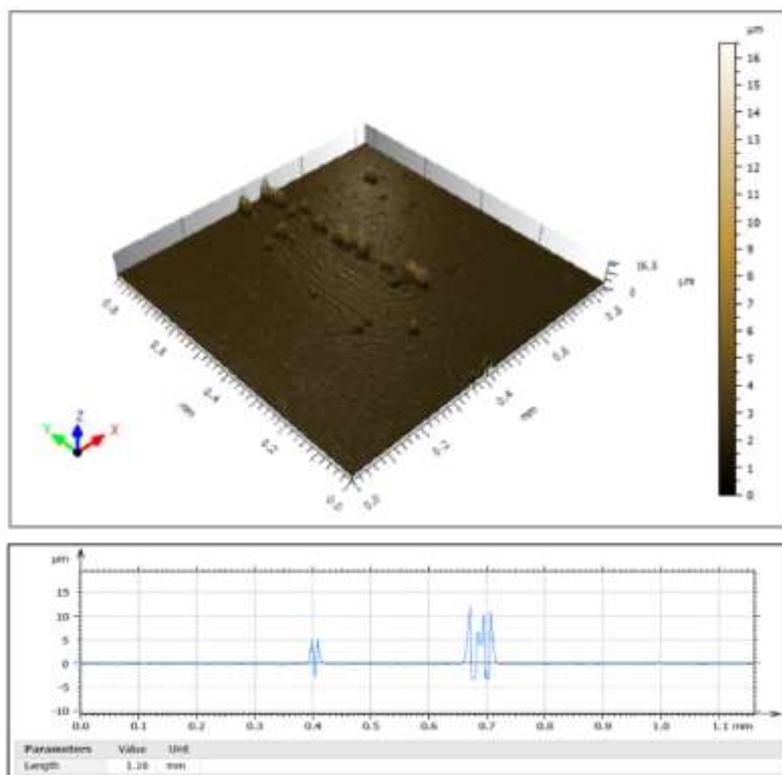


Figura 29: Imagem capturada na análise de rugosidade para filme de PVC comercial.

O filme PVC comercial, entre os filmes estudados, foi o que apresentou os menores parâmetros de rugosidade, conforme a Tabela 4. Este possui superfície lisa com

estrutura firme e homogênea (Figura 29). Embalagens comerciais apresentam excelentes propriedades funcionais para aplicação em alimentos com a finalidade de aumentar a vida de prateleira, atuando como uma barreira entre o ambiente externo e alimento, sem afetá-lo. Porém, são considerados não-biodegradáveis e acarretam problemas ambientais (RIGO, 2006).

Neste contexto os biopolímeros naturais, a exemplo dos polissacarídeos apresentam-se materiais promissores para substituir os sintéticos, uma vez que os estudiosos estão conseguindo conferir aos filmes biodegradáveis as mesmas propriedades dos sintéticos para garantir a qualidade do produto (GOTARD e GUILBERT, 1996).

5.12. Determinação do Ângulo de Contato

A Tabela 5 apresenta as médias obtidas para o ângulo de contato das diferentes formulações. As Figuras 30 e 31 apresentam as imagens dos ângulos de contato formado entre a gota de água e os filmes produzidos.

Tabela 5: Valores de Ângulo de Contato (AC) dos filmes depositados pela técnica de Casting e Spin coating.

Formulação	Ângulo de Contato (°)	
	Casting	Spin
1	41,41 ± 6,45	43,16 ± 6,56
2	18,42 ± 4,29	27,12 ± 5,20
3	33,32 ± 5,77	39,40 ± 6,27
4	9,94 ± 3,15	14,18 ± 3,76

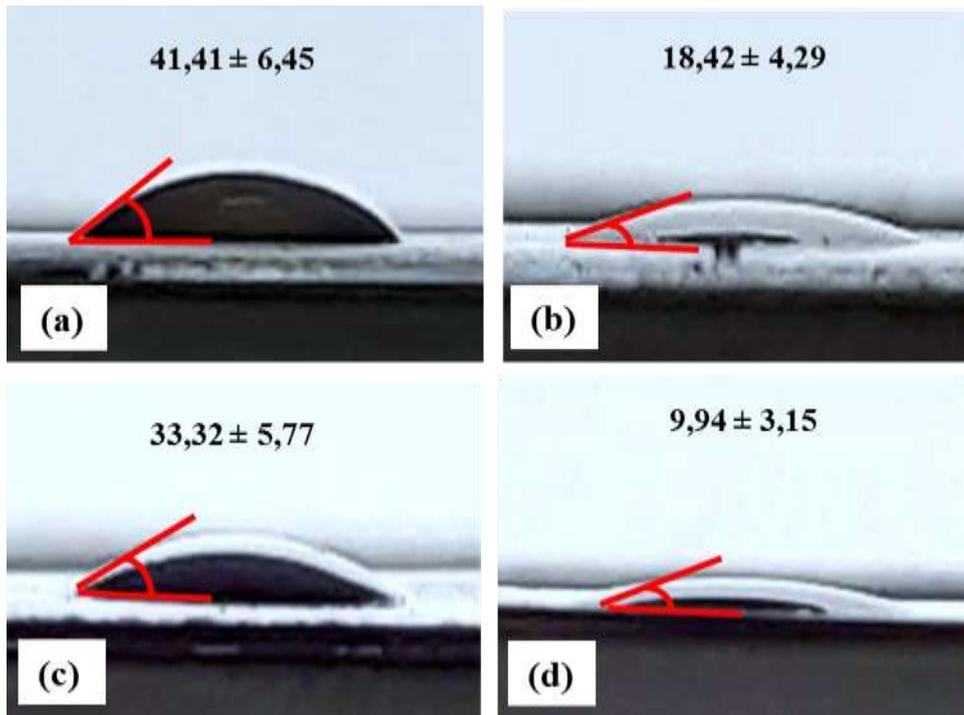


Figura 30: Imagens da determinação de ângulo de contato para filmes de galactomanana depositados pela técnica de Casting. (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3, (d) Formulação 4.

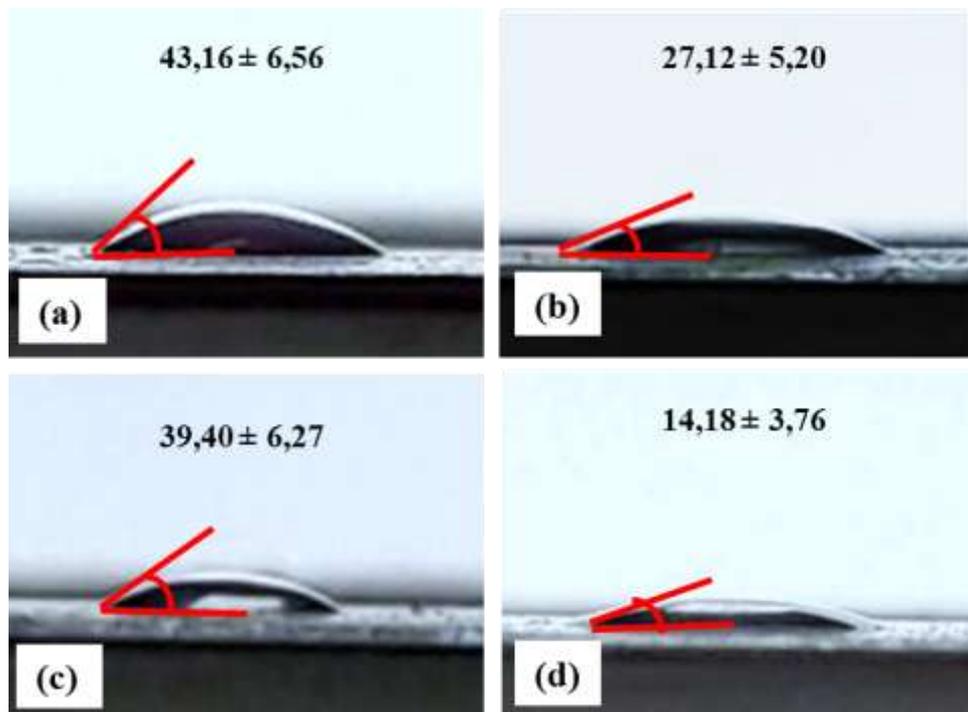


Figura 31: Imagens da determinação de ângulo de contato para filmes de galactomanana depositados pela técnica de Spin coating. (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3, (d) Formulação 4.

Diante dos resultados obtidos, observa-se que a técnica de deposição não influenciou, significativamente, a hidrofobicidade dos filmes, embora os obtidos por Spin coating apresentem espessura menor que os depositados por Casting, como observado na secção 5.4. Observa-se, ainda, que o aumento ou diminuição da absorção de água não variou de acordo com a espessura dos filmes depositados.

Os autores Thiré *et al.* (2000), Guimarães *et al.* (2006) e Simão *et al.* (2006) propõem uma possível solução para redução da hidrofobicidade de biofilmes, sugerindo que a técnica de deposição via plasma frio, poderia ser utilizada para formar camadas protetoras nas superfícies biodegradáveis, conferindo inércia química, biocompatibilidade e alterando a energia superficial diminuindo a hidrofobicidade e a molhabilidade, sem afetar a morfologia original e biodegradabilidade dos filmes produzidos. Deste modo estudos mais aprofundados são necessários para melhorar a propriedade de molhabilidade dos filmes de galactomanana.

Na Tabela 5, observa-se que os filmes das formulações com maior percentual de galactomanana (formulações 1 e 3) foram os que obtiveram os maiores resultados de ângulo de contato. Comportamento contrário foi observado para os filmes com maior proporção de colágeno (formulação 3 e 4), onde a medida que se aumentou a concentração do agente aditivo ocorreu redução do ângulo de contato.

Os filmes analisados neste estudo apresentaram valores de ângulos de contato menores que 90°, conforme apresentado nas figuras 30 e 31 e que de acordo com Silva (2010), quando o ângulo é menor que 90°, os filmes apresentam molhabilidade considerável e estes são chamados de hidrofílicos.

O plastificante utilizado para elaboração dos filmes pode ser atribuído como um dos fatores que contribui para o aumento de hidrofobicidade dos filmes, visto que o glicerol possui baixa massa molar com alta capacidade de interagir com água, facilitando a permeação do filme (MENDES, 2015).

Para fins de aplicação tecnológica, a capacidade de absorção de água é um parâmetro chave na caracterização de filmes e revestimentos, visto que a afinidade das biomoléculas pela água acarreta reações de deterioração (ALBUQUERQUE, 2017).

A Figura 32 apresenta a imagem do ângulo de contato formado em entre a gota de água e o filme PVC comercial.



Figura 32: Imagem da determinação de ângulo de contato para Filme de PVC.

O valor de ângulo de contato obtido para o filme PVC comercial foi de $73,69^\circ \pm 8,58^\circ$ (Figura 32). Este, apresentou resultado superior aos encontrados neste trabalho para os filmes de galactomanana, evidenciando que esses materiais apresentam maior resistência a absorção de umidade e conseqüentemente menor hidrofiliçidade.

O filme PVC é amplamente utilizado como material de embalagem por exibir baixo coeficiente de permeaçã para certos gases, de modo que evita ou reduz o contato do ar ou umidade com o produto embalado, porém é produzido de fonte não renovável (NOGUEIRA, 2014).

No contexto geral, observa-se que embora a diferença dos valores do ângulo de contato entre as técnicas de deposiçã não seja significativa, mas é a técnica de Spin que apresenta os melhores resultados em termos de molhabilidade, entre os filmes analisados a formulaçã 1 se destaca com propriedades que possibilitam a aplicaçã como embalagens.

5.13. Análise de Coberturas Biodegradáveis na Conservaçã de Morangos

As perdas pós-colheita de frutas devido a armazenamento inadequado diminuem a oferta ao consumidor e, conseqüentemente, eleva os custos de produçã. Deste modo, estas perdas devem ser eliminadas ou minimizadas de forma que possibilite aumentar a oferta de produtos, visando evitar desperdícios de investimentos econômicos (PARISI, HENRIQUE e PRATI, 2012).

O morango foi escolhido como objeto de estudo deste trabalho por ser um fruto consumido preferencialmente *in natura*, além de sofrer processos fisiológicos e físicos, como a respiração e transpiração que diminui a vida útil pós-colheita, podendo também apresentar grande suscetibilidade ao ataque de patógenos causadores de podridões. Na conservação de frutas, o método mais empregado é a refrigeração, mas reduzir a temperatura não é suficiente para manter a qualidade dos morangos por um período prolongado, sendo necessário a utilização de outras técnicas.

Desta forma, testar a aplicação de cobertura comestível associado a redução de temperatura de armazenamento é uma alternativa viável para aumentar o tempo de comercialização de frutas, sem que ocorra perda de qualidade do sabor, cor e aroma.

5.13.1 Determinação de Perda de Massa

Os valores de perda de massa por dia e acumulados de morangos utilizando 6 tratamentos diferentes estão apresentados na Figura 33 e 34.

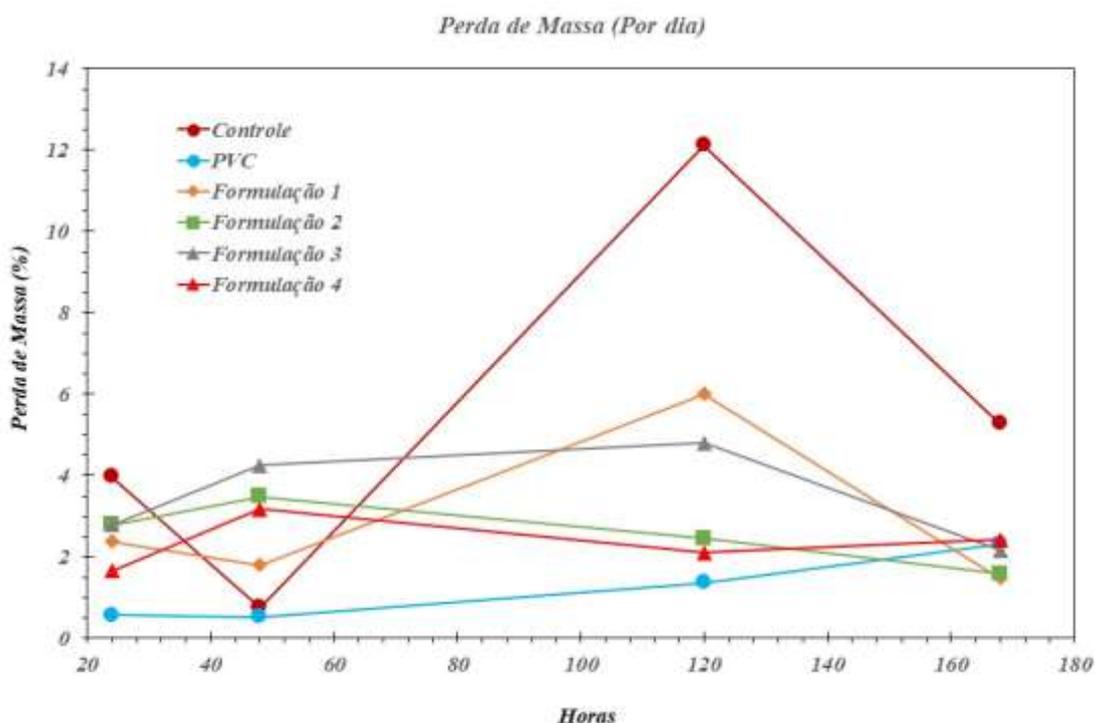


Figura 33: Perda de massa de morangos por dia.

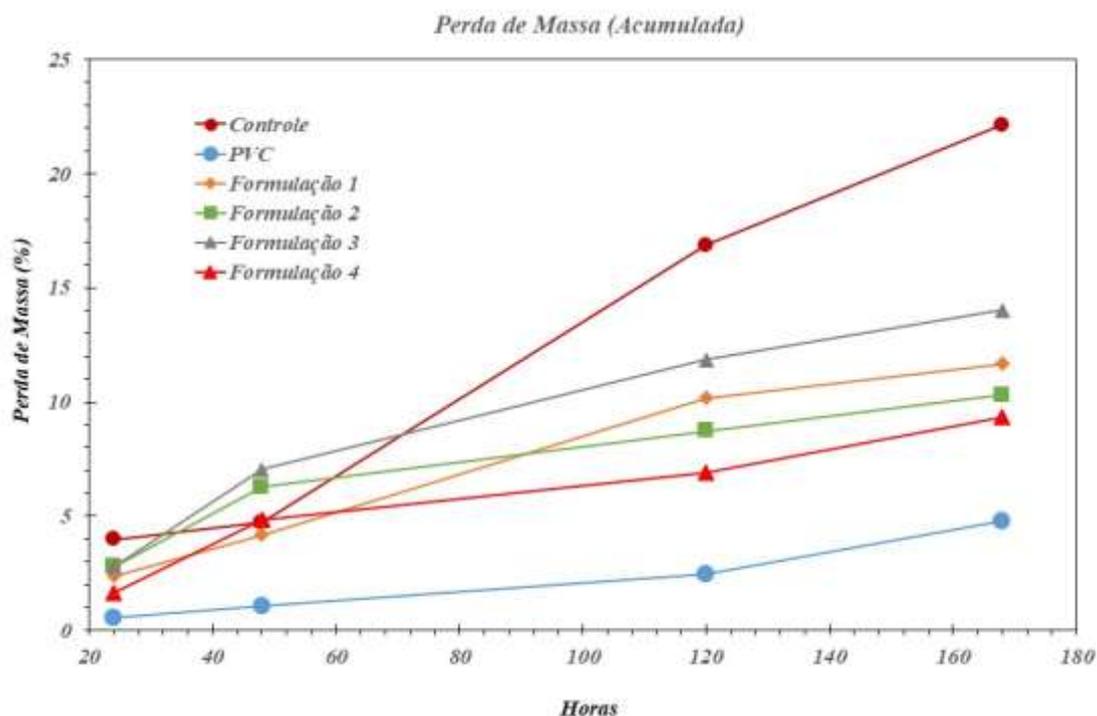


Figura 34: Perda de massa de morangos acumulada.

Pelas Figuras 33 e 34 é possível observar que independente do tratamento aplicado ocorreu perda de massa durante o período de armazenamento, porém percebe-se que o uso da refrigeração e a aplicação do revestimento para manutenção do peso dos frutos teve efeito positivo nos morangos estudados.

Na Figura 33 e 34 observa-se que os frutos não recobertos (Controle) foram os que mais sofreram com o processo de deterioração, apresentando maior perda de massa quando comparados aos morangos recobertos.

Entre os tratamentos com diferentes concentrações de galactomanana, o que teve menor percentual de perda de massa ao longo dos dias de armazenamento foi o T5 (Formulação 4 – 25% de galactomanana e 75% de colágeno e 20% de glicerol), tendo comportamento semelhante ao do Filme PVC, com leve incremento inicial de perda de massa. Estes resultados corroboram com os apresentados por Aguiar *et al.* (2011), ao estudarem a aplicação do revestimento de galactomanana em mangas, tendo obtidos uma redução na perda de massa em 5% para os frutos refrigerados.

Observa-se, ainda, que os morangos recobertos com Filme PVC comercial (Tratamento 6) foram os que obtiveram menor taxa de perda de massa quando comparados aos filmes produzidos neste trabalho. Entretanto, os polímeros sintéticos têm elevado custo de produção, são oriundos de derivados de petróleo e geram impactos negativos ao meio ambiente. Deste modo, criar biofilmes com características “ambientalmente amigáveis” e incentivar o uso para serem aplicados em alimentos é considerada uma inovação promissora para o futuro.

Nos alimentos, a principal causa de deterioração é a perda de massa que está diretamente relacionada a perda de água, resultando em perdas de qualidade e conseqüentemente perda de valor econômico. Este estudo e os realizados por Ojeda (2001) mostram que o revestimento de frutas é eficaz para reduzir a perda de água, proporcionando menor índice de murchamento e podridões, além de aumentar a vida útil pós-colheita.

Portanto, a partir dos resultados de perda de massa, obtidos nesta pesquisa, observa-se que entre as formulações aplicadas, a formulação 4 apresenta-se como a melhor para ser utilizada na forma de cobertura em morangos.

5.13.2 Análise de Cor

Os parâmetros de análise de cor e o aspecto visual dos morangos submetidos a diferentes tipos de tratamento e horas de armazenamentos estão apresentados na Tabela 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6: Parâmetros de Análise de Cor (L*, a*, b*) de morangos revestidos com cobertura biodegradável.

PARÂMETROS	TRATAMENTOS						
	Horas	T1	T2	T3	T4	T5	T6
L*	0h	45,68	46,36	45,42	43,88	44,94	44,82
	24h	43,68	45,90	44,88	42,59	44,61	44,48
	48h	42,40	44,62	42,68	42,19	42,76	43,24
	120h	36,67	40,63	41,54	41,75	41,38	42,82
	168h	34,56	38,31	39,88	40,89	39,62	42,48
a*	0h	21,37	18,94	15,81	17,00	18,56	19,25
	24h	22,72	18,99	18,00	18,34	19,14	19,49
	48h	22,95	19,40	19,73	18,88	19,52	19,88
	120h	25,42	21,23	20,00	19,75	20,72	20,44
	168h	30,52	22,98	21,23	20,34	22,83	21,00
b*	0h	16,34	19,65	17,01	14,27	14,75	19,29
	24h	15,94	18,39	16,67	12,93	14,69	16,92
	48h	15,63	17,50	15,94	12,28	13,66	16,04
	120h	12,79	15,99	15,01	13,08	13,14	16,02
	168h	13,32	18,29	18,65	15,17	15,09	17,65

Tabela 7: Aspecto visual de morangos recobertos com filmes biodegradáveis

HORAS	TRATAMENTOS					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
0h						
24h						
48h						
120h						
168h						

Na Tabela 6 pode-se observar que o índice de luminosidade L^* apresentou uma pequena alteração na tonalidade dos frutos com cobertura no decorrer dos dias de armazenamento quando comparado ao grupo controle. Os frutos revestidos apresentam-se mais claros e com maior brilho, o que os torna mais atraentes para os consumidores.

De acordo com CALEGARO *et al.* (2002), um atributo de qualidade desejado é a manutenção da cor no período de armazenamento, frutos de cor forte e brilhante são os mais procurados, já os escurecidos com aspecto visual comprometido não são bem aceitos no mercado consumidor.

Os valores do parâmetro a^* não foram significativos para o fator tempo de armazenamento, pois um pequeno aumento deste fator já é esperado, visto que os frutos ao final do armazenamento, tendem a ficar mais avermelhados. Como observa-se na

Tabela 7, os morangos apresentam um aumento acentuado da cor a partir das 120 horas de armazenamento.

Os resultados com maior valor do parâmetro b^* estão associados a frutos mais amarelados (REIS *et al.*, 2004). No decorrer do armazenamento, os valores de b^* variaram. Estes apresentaram decréscimo nas 24, 48 e 120 horas, seguido de um pequeno aumento nas 168 horas de armazenamento. Resultado de b^* próximos a este trabalho (16,34 e 19,65) foram encontrados por Malgarim *et al.* (2006) com valores entre 16,35 e 23,17.

Durante a realização do experimento, conforme a Tabela 7, observa-se que em nenhum dos tratamentos utilizados ocorreu o crescimento de micro-organismos, resultado este considerado positivo. O desenvolvimento microbiano durante o armazenamento é das principais causas que acarreta a deterioração de frutas, os micro-organismos utilizam como fonte de energia o alimento, o qual promove perda de qualidade com alteração da cor, odor, sabor, textura e aspecto (MACHADO, 2017).

Nos morangos, as características mais apreciadas por parte dos consumidores são aparência, firmeza e o sabor, de forma que prolongar o período de comercialização torna-se fundamental para aperfeiçoar o processo de conservação. Assim sendo, mediante os resultados apresentados na Tabela 7, a formulação 4 (T5) proporcionou maior conservação dos morangos, de modo que estes permaneceram com a aparência íntegra até o final do experimento. Desta forma, observa-se que utilização da formulação 4 como cobertura biodegradável é viável para minimizar o processo de deterioração de morangos.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- Neste estudo a metodologia aplicada para extração de galactomanana utilizando cápsulas+sementes com apenas uma centrifugação foi eficiente, otimizando o processo de fabricação;
- Quando avaliado o aspecto visual e a espessura, os filmes obtidos através da técnica de deposição por Spin coating foram visualmente mais homogêneos e finos;
- Pelo perfil de difração dos filmes obtidos, é possível observar que a temperatura de secagem, a concentração de galactomanana e a técnica de deposição não ocasionaram mudanças significativas no estado estrutural dos filmes resultantes desta técnica;
- Nos espectros de infravermelho, independente da formulação utilizada, não ocorreu a formação de novos grupos funcionais, verificando que o processo de extração e secagem da galactomanana não afetou o comportamento das interações químicas
- A caracterização ótica de UV-Vis dos filmes mostrou que a formulação 4 foi a que obteve maior amplitude de absorção nas duas técnicas analisadas;
- Nas propriedades térmicas das matérias-primas foi possível observar três eventos térmicos, com perda de massa, que se associa a desidratação, decomposição do material e carbonização e que os filmes produzidos apresentam características semelhantes aos materiais precursores;
- Os filmes da formulação 1 apresentam os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas, com potencial para substituição dos filmes tradicionalmente encontrados nos mercados;
- Na análise de microscopia observou-se que os filmes obtidos pela técnica de Spin coating apresentaram superfície homogênea sem a presença de rachaduras, comprovando a eficiência da técnica para produção de filmes biodegradáveis;
- Os parâmetros de rugosidade e molhabilidade mostram que os filmes com maior percentual de galactomanana apresentam as melhores propriedades de barreira a água;
- Entre as formulações aplicadas na forma de cobertura a formulação 4, apresenta-se como a melhor para ser aplicada no revestimento de morangos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar novas formulações variando a porcentagem do plastificante glicerol.
- Realizar o aproveitamento total do resíduo utilizando as fibras das vagens de algaroba para produção de nanocelulose.
- Analisar a aplicação das coberturas biodegradáveis nas características sensoriais de morangos

REFERÊNCIAS

ABIPLAST - **Associação Brasileira de Industrias do Plástico**. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/>. Acesso em 20 de dezembro. 2017.

AGUIAR, R. P.; MIRANDA, M. R. A.; LIMA, A. M. P.; MOSCA, J. L.; MOREIRA, R. A.; ENÉAS-FILHO, J. Effect of a galactomannan coating on mango postharvest physicochemical quality parameters and physiology. **Fruits**. v 66, n. 4, p. 269-278, 2011.

ALBUQUERQUE, P. B. S. **Avaliação de atividades biológicas de membrana e gel da galactomanana extraída das sementes de *Cassia grandis* com biomoléculas imobilizadas**. 239 F. Tese (Biologia Aplicada à saúde) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

ALVES JÚNIOR, R. T. **Utilização em diferentes níveis do extrato da vagem de algarobeira como aditivo fitogênico para ovinos**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal e Pastagens) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns, 2015.

ALVES, J. L. F. **Valorização de resíduos agroindustriais de mamona e de algaroba por meio do processo de pirólise**. 2016. 120 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

AQUINO, L. R. C. **Preparação e caracterização de cimentos à base de hidroxiapatita e galactomana**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2015.

ARAÚJO, G. K. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis**. 43 f. Monografia (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

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**.

ASTM G 160-98, Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial. **American Society for Testing & Materials, Philadelphia, PA, 1998**.

BARRETO, P. L. M. **Propriedades Físico – Químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

BATISTA, T. M. **Mineralização *in vitro* de matrizes de colágeno aniônico derivadas de tecidos biológicos**. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BHATIA, H.; GUPTA, P. K.; SONI, P. L. Structure of the oligosaccharides isolated from *Prosopis juliflora* (Sw.) DC. seed polysaccharide. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 5, p. 438-443, 2014.

BRASIL. **Resolução nº 386 de 5 de agosto de 1999**. Disponível em: www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm. Acesso janeiro de 2018.

BUCKERIDGE, M.S.S., H. P.; TINÉ, M. A. S. Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds Plant physiol. **Biochem**, v. 38, n. 2, p. 141-156, 2000.

CALEGARO, J.M.; PEZZI, E.; BENDER, R.J. Utilização de atmosfera modificada na conservação de morangos em pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 8, p. 1-6, 2002.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of carriers of microstructure of mango powder spray drying and its functional and characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **Heverlee**, v. 6, n. 4, p. 420-428, 2005.

CARDOSO, W. S. PINHERO, F. A.; PATELLI, T.; PEREZ, R.; RAMOS, A. M. Determinação da concentração de sulfeto para a manutenção da qualidade da cor em maçã desidratada. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 1, n. 29, p. 127-132, 2007.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; LIMA, A. M. P.; MIRANDA, C. R. C.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; COIMBRA, M. A.; GONÇALVES, M. P.; VICENTE, A. A.; Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p.408–414, 2009.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON, D. P. Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**. v. 76, n. 4, p. 607-615, 2009.

CORDEIRO, N. F. **Obtenção e caracterização de películas biodegradáveis de amido de mandioca incorporados com celulose bacteriana**. 2015. 38 f. Monografia (Graduação em engenharia de alimentos) – Universidade tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

COSTA, E. K. C.; CONCEIÇÃO, I. S. R.; SILVA, R. J.; DRUZIAN, J. I. Estudo prospectivo relativo a depósitos de patentes relacionadas á produção de filmes elaborados pela técnica de casting. **Cad. Prospec**, v. 9, n. 3, p. 256-262, 2016.

COSTA, L. A. S. **Desenvolvimento de bioprodutos a partir da glicerina residual do biodiesel: goma xantana em escala de biorreator e filmes flexíveis reforçados com nanowhiskers**. 2014. 247 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

CRUZ, M. R. **Filmes de gelatina e galactomanana incorporados com nanocelulose de fibra de algaroba (*Prosopis juliflora*)**. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

CUNHA, A. P. **Caracterização e modificação química da galactomanana de *Caesalpinia Férra Mart Ex Tul.Var Ferrea*: estudo do potencial antiviral, hipoglicemiante e cicatrizante**. 2015. 88 f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

DAMAS, M. S. P. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a partir da mucilagem do fruto de *Cereus hildmaniannus* K. SCHUM**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DIAS, M. A. V. **Estudo do desempenho de filmes biodegradáveis numa cultura de ciclo curto - Escarola (*Cichorium endivia* L.)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 2015.

DICK, M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir da semente e da mucilagem de chia (*Salvia hispânica* L.)**. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FARIAS, M. Embalagens de plástico verde reduzem desperdício e dão mais segurança. **Notícias Embrapa**, 2014. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1967385/embalagens-de-plastico-verde-reduzem-desperdicio-e-dao-mais-seguranca>. Acesso em: 28/12/2017.

FERNANDES, A. M. F. **Uso da espectroscopia de reflectância do infravermelho próximo (NIR) para previsão da composição bromatológica de vagens de algaroba e palma forrageira**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral, 2015.

FERREIRA, A. H. **Efeito da adição de surfactantes e do pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e cera de carnaúba e de cana-de-açúcar**. 2006. 220 f. Dissertação (Mestrado em alimentos e nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIMÉNEZ, B. GÓMEZ, E. J.; ALEMÁN, M. C.; GÓMEZ, M. C; MONTERO, M. P. Improvement of the antioxidant properties of squid skin gelatin films by the addition of hydrolysates from squid gelatin. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1322-1327, 2013.

GOMES, R. A.; MIRANDA, R. D. S. Dinâmicas institucionais e interações sociais: os efeitos não planejados da modernização da agricultura no Brasil e na França. **Interações**, v. 17, n. 1, p. 134-144, 2016.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Bipackaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim do SBCTA**, v. 30, n. 1. P. 3-15, 1996.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plásticas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais. **Congresso de Biodiesel**, 2006.

HENRIQUE, C.M., **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortaliças**. 90 f. Tese (Doutorado em Agronomia), -Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2002.

HUANG, Y. -C.; TZU-WEI WANG, T. -W.; SUN, J. -S.; LIN, F. -H. Epidermal morphogenesis in an in-vitro model using a fibroblasts-embedded collagen scaffold. **Journal of Biomedical Science**, v. 12, p. 855–867, 2005.

IAHNKE, A. O. S. **Filmes biodegradáveis com propriedades funcionais produzidos a partir de resíduos industriais**. 2015. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

KONO, H.; OTAKA, F.; OZAKI, M. Preparation and characterization of guar gum hydrogels as carrier materials for controlled protein drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 830, 2014.

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.

LOBATO, M. F. **Estudo do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos**. 2005. 100 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. vol.41, n.2, pp. 143- 154, 2005.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MACHADO, H. M. **Desenvolvimento e caracterização de filme indicador de pH com extrato de repolho roxo para monitoramento da qualidade de alimentos**. 196 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MALGARIM, M. B.; FLORES-CANTILLANO, R. F.; COUTINHO, E. F. Sistemas e condições de colheita e armazenamento na qualidade de morangos cv. Camarosa. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, 2006.

MALHERBI, N. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de polímeros de fontes renováveis e polpa de guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*)**. 2015. 87 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2015.

MARCOS, H. Poliamidas, Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos: uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 107-110, 2012.

MENDES, F. R. **Blendas e filmes de galactomanana e xiloglucana: Caracterização físico-química**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MESQUITA, R. L. P. **Síntese de nanopartículas de prata através de ultrassom utilizando galactomanana**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MINOLTA, K. **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>. Acesso em: 10/02/2018.

MONTEIRO, A. F. S. **Avaliação das potencialidades de produção de bioetanol em Portugal**. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2011.

MORAES, F. P. **Polpa desidratada de caju amarelo (*Anacardium occidentale L.*) por atomização em spray Dryer: Caracterização físico-química, bioativa e estudo da vida de prateleira do produto**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MORAES, J. O.; RESKA, A.; LAURINDO, J. B. Espalhamento e secagem de filme de amido-glicerol-fibra preparado por “tape-casting”. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 2, p. 136-143, 2014.

MORENO, T. B.M.; SÀNCHEZ, D. M. Mesquite Gum as a Novel Reducing and Stabilizing Agent for Modified Tollens Synthesis of Highly Concentrated Ag Nanoparticles. **Materials**, v. 9, n. 817, p. 817, 2016.

NASCIMENTO, S.D.; OLIVEIRA, E. M. M.; AROUCHA, R. H. L.; LEITE, F. K.; SANTOS, G. Avaliação das propriedades ópticas, de espessura e de barreira a vapor de água, em filmes de quitosana/argila visando a aplicação como revestimento em frutos. **Congresso Brasileiro de Engenharia química**, Búzios, 2012.

NASCIMENTO, C. E. S. **Comportamento invasor da algarobeira *Prosopis juliflora* (Sw) DC. Nas planícies aluviais da caatinga**. 2008. 115p. Tese (Doutorado em Biologia Vegetal) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

NASCIMENTO, R. M. **Utilização da algaroba (*Prosopis juliflora*) como plataforma para a obtenção de bionanocompósito**. 2014. 69 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NETO, A. S.; OLIVEIRA, S.; VALENÇA, L. Leguminosas adaptadas como alternativa alimentar para ovinos no semiárido – revisão. **Revistas de Ciências Agroveterinárias**, v. 14, n. 2, p. 191–200, 2015.

NOGUEIRA, **Estudo da viabilidade do uso de PVC reciclado reforçado com fibra vegetal da casca do coco para fins estruturais e de isolamento acústico**. 34 f. Monografia (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

OJEDA, R.M. **Utilização de Ceras, Fungicidas e Sanitizantes na Conservação de Goiabas ‘Pedro Sato’ sob Condição Ambiente**. 57p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

OLIVEIRA, I. F.S. FAKHOURI, F. M. GIRALDI, A. L. F. M. BUONTEMPO, R. C. Síntese e caracterização de biofilme de amido plastificado com glicerol ou triacetina. **Foco**, v. 5, n. 7, p. 79-98, 2014.

OLIVEIRA, T. A.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; FERREIRA, R. M. A. Efeito do revestimento de tomate com biofilme na aparência e perda de massa durante o armazenamento. **Revista verde**, v. 6, n. 1, p. 230-234, 2011.

OLIVEIRA FILHO, R. D. **Incorporação do óleo essencial de manjeriço em filmes biodegradáveis à base de galactomanana e óleo de canola**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

OTONI, C.G.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; AZEREDO, H.M.C.; LOREVICE. M.V.; MOURA, M.R.; MATTOSO, L.H.C.; McHUGH, T.H. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables – a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 16, p. 1151–1169, 2017.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 130 f. Dissertação (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PARISI, M. C. M. HENRIQUE, C. M.; PRATI, P. Perdas pós-colheita: um gargalo na produção de alimentos. **Pesquisa & Tecnologia**, v.6, n.2, p. 150-175, 2012.

PATZER, V. L. **Produção e caracterização de biofilmes de amido nativo e modificado**. 2013. 43 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 2013.

PEELMAN, N.; RAGAER, P.; MEULENAER, B.; ADONS, D.; PEETERS, R. CARDON, L.; IMPE, F. V.; DEVLIEGHERE, F. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science e Technology**, v. 32, n. 2, p. 12-141, 2013.

PENHA, S. R. **Preparação de novos materiais à base de colágeno píceo e quitosa**. 99 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Biotecnologia**, p. 18-28, 2010.

PIRES, M. I. **Filmes hidrossolúveis de amido e glicerina residual para embalagem de sabão em barra**. 2014. 60 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Palhoça, 2014.

POLLARD, M. A.; EDER, B.; FISHER, P.; WINDHAB, E. J.; Characterization of galactomannans isolated from legume endosperms of Caesalpinioideae and Faboideae subfamilies by multidetection aqueous SEC. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 70–84, 2010.

POMMET, M.; REDL, A.; GUILBERT, S.; MOREL, M. H. Intrinsic influence of various 37 plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic material. **Journal of cereal science**, v. 45, n. 1, p. 81-91, 2005.

REIS, L. C. B. **Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca incorporados com polpa de manga e extrato de erva-mate, e seu efeito na preservação de alimentos**. 2011, 151f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Escola de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

REIS, C. M. F.; VILAS BOAS, E.V. de B.; BOARI, C.A.; PÍCCOLI, R.H. Qualidade e vida de prateleira de banana prata minimamente processada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 3, p. 702-708, 2004.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Integrada do Alto Uruguai, Erechim, 2006.

ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GALDEANO. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

RODRIGUES, D.C.; CUNHA, D.; OLIVEIRA, W. Q.O.; AZEREDO, H. M. C.; GALLÃO, M. I. Extração e caracterização de galactomanana extraída a partir de sementes de *Prosopis juliflora*. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Natal, 2015.

ROSA, I. G. R.; SOUZA, N. S.; SANTANA, A. A.; LIMA, H. S. Extração e caracterização físico-química dos polissacarídeos de *Leucaena leucocephala* (lam.) de Wit. **Pesquisa em foco**, v. 17, n. 1, p, 22-30, 2009.

SAITO, S. K.; LOVADINO, J. R.; KROLL, L. B. Rugosidade e pigmentação superficial de materiais ionoméricos. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 351-356, out/dez 2000.

SALVALAGGIO, M. O. **Galactomananas de sementes de espécies brasileiras: otimização da extração, caracterização físico-química e por espalhamento de luz**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Bioquímica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SERNA, C.P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de zeína, caracterização das propriedades funcionais e estruturais e avaliação do uso como cobertura das características físico-químicas do queijo Minas padrão**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 43 f. Monografia (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, M. L. V. J. **Tecnologia para produção de superfícies hidrofóbicas em filmes de amido de milho termoplástico por plasma**. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, S. H. T. **Confecção e caracterização físico-química e da atividade antimicrobiana de biofilmes nanocompósitos à base de alginato contendo nanopartículas de ZNO**. 130 f. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

SILVA, C.M.; MELO FILHO, A.B.; PIRES, E.F.; STAMFORD, T.L.M. Caracterização físico-química e microbiológica da farinha de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC). **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v.27, n.4, p..733-736, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7a ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., RJ, Brasil. 2007. 550p.

SIMÃO, R. A., da SILVA, M. L. V. J., MARTINS, M., *et al.* Sulfur Hexafluoride Plasma Treatment to Enhance the Hydrophobicity of CVD Carbon Coatings Produced on Cornstarch Plasticized Films. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, pp. 519-524, 2006.

SOARES, C. E. A. **Caracterização estrutural e potencial da galactomanana de *Adenanthera pavonina* L. como matéria-prima para produção de filmes comestíveis bioativos**. 2009. 261 f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SOARES, D. S. B. **Influência do pH e da irradiação em filmes biodegradáveis de proteínas do soro de leite**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

SOUZA, N. D. G. **Obtenção de nanobiocompósitos magnéticos constituídos de galactomanana, glicerol e ferrita de níquel e zinco**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SURIAPPARAO, D. V.; PRADEEP, N.; VINU, R. Bio-oil production from *Prosopis juliflora* via microwave pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2571–2581, 2015.

TEIXEIRA, S. A. **Filme comestível de galactomanana (*Caesalpinia pulcherrima*) e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para conservação de alimentos**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ANDRADE, C. T. “Effect of Aging on the Microstructure of Plasticized Cornstarch Films”. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 1, 2000.

VALADARES FILHO, S. C.; MAGALHÃES, K. A.; ROCHA JÚNIOR, V. R.; CAPPELLE, E. R. **Tabelas brasileiras de composição de alimentos para bovinos**. 2. Ed. Viçosa, MG: UFV, 2015. 329 p.

VIANNA-FILHO, R.P. **Aplicação de polissacarídeos em emulsão cosmética: Análises reológicas**. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Bioquímica) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

WHIDO, M.; MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: a review. **Food Eng**, v. 114, n. 5, p. 292-302, 2013.

XU, Z.; XIANZHE, L.; HONGLONG, N.; WEIJIAN, Y.; YUXI, D.; XIAOCHEN Z.; SHUANG, W.; JIALIANG, W.; RIHUI, Y.; JUNBIAO, P. Characterization studies of

the structure and properties of Zr-doped SnO₂ thin films by spin coating technique.
Superlattices and Microstructures, v. 123, n. 16. P. 330-337, 2018.

ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution.
Advances in Chemistry Series, v.43, p1-51, 1964.

ANEXOS

As Figuras de 1A a 4A apresentam as micrografias dos filmes obtidos por Casting e Spin nas ampliações de 500x e 2000x.

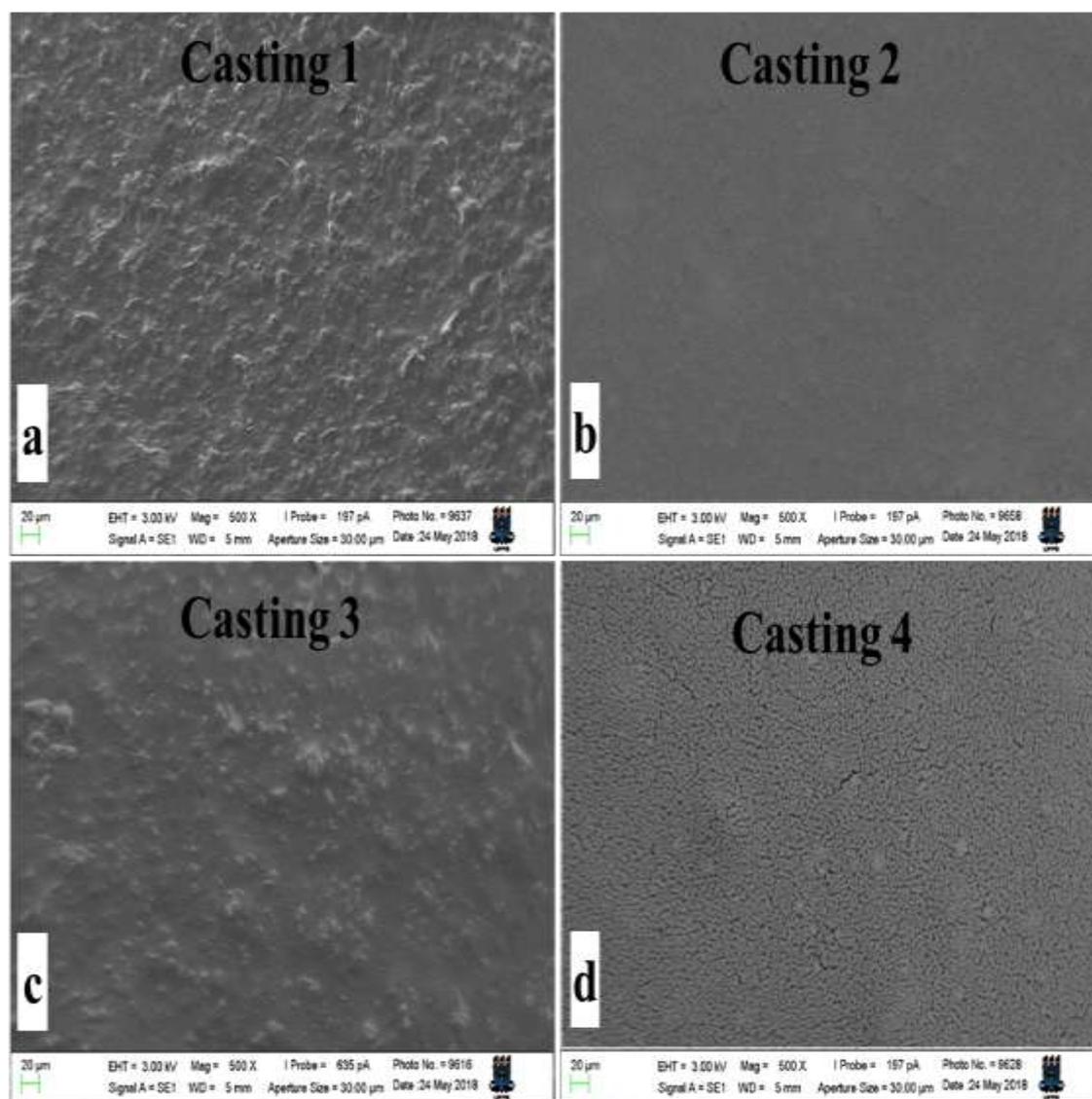


Figura 1A: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Casting (500x).

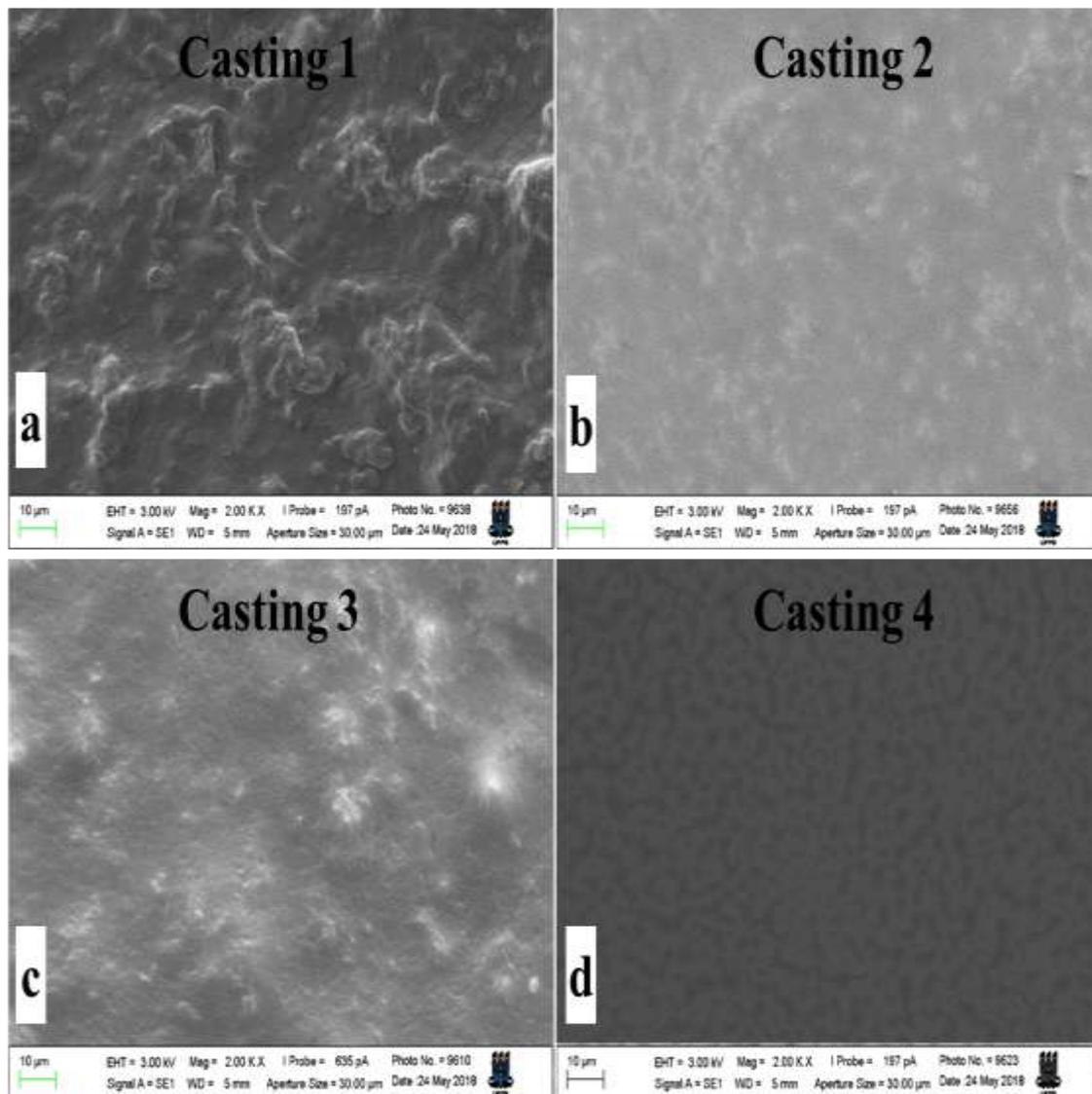


Figura 2A: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Casting (2000x).

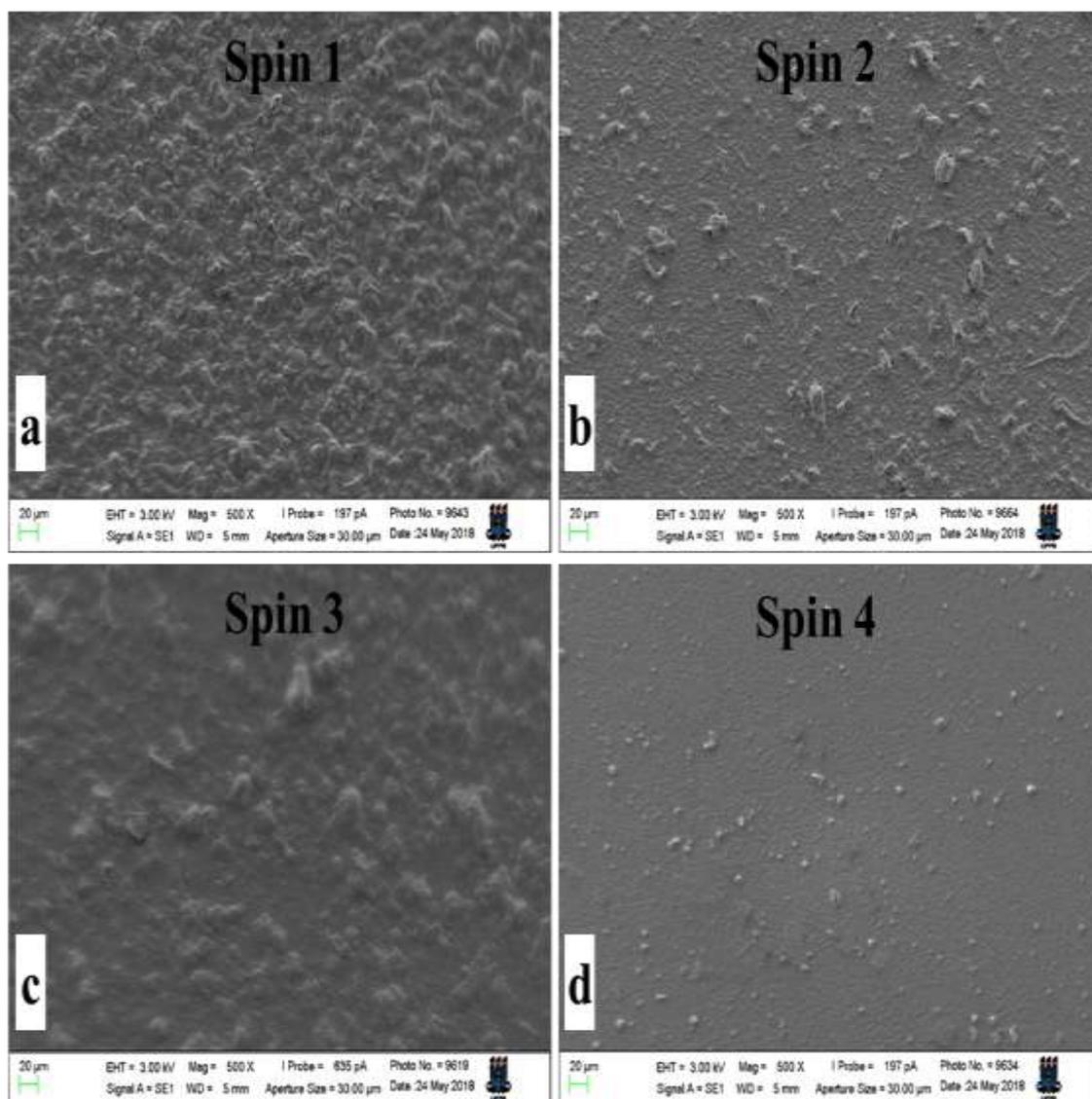


Figura 3A: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Spin coating (500x).

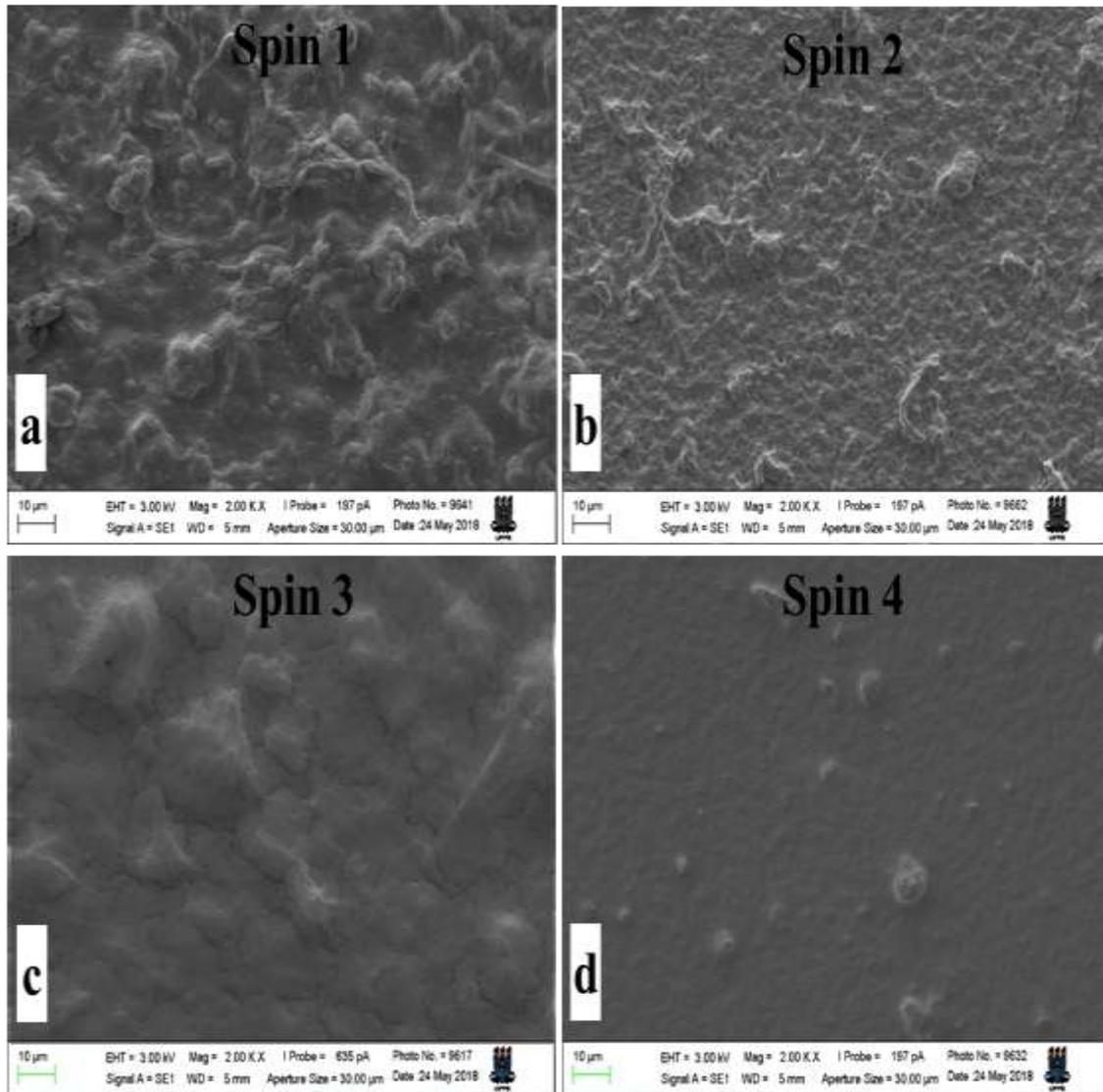


Figura 4A: Micrografias dos filmes de galactomanana de algaroba depositados pela técnica de Spin coating (2000X).