

Caracterização de filmes de quitosana produzidos a partir da incorporação de extrato de *anacardium microcarpum ducke*

Characterization of chitosana films produced with incorporation of *anacardium microcarpum ducke* extract

DOI:10.34117/bjdv7n5-503

Recebimento dos originais: 21/04/2021

Aceitação para publicação: 21/05/2021

Ronaldo Coelho Pereira

Licenciado em Física pelo Instituto Federal do Piauí – IFPI/*Campus* Picos
Instituto Federal do Piauí – IFPI
Avenida Pedro Marques de Medeiros, S/N, Bairro: Pantanal, Picos - PI, Brasil
E-mail: ronaldo.coelho@ifpi.com.br

Maura Vieira dos Santos Sousa

Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PPCEM
Universidade Federal da Paraíba – UFPB
Cidade Universitária, s/n, Conj. Pres. Castelo Branco III, João – Pessoa, PB, Brasil
E-mail: mauraallabbiomat@gmail.com

Marina de Oliveira Cardoso Macêdo

Doutora Em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto Federal do Piauí - PPGEM/IFPI
Avenida Pedro Marques de Medeiros, S/N, Bairro: Pantanal, Picos - PI, Brasil
E-mail: marinaocmacedo@gmail.com

Vicente Galber Freitas Viana

Doutor em Ciências (Física Aplicada) pelo Instituto de Física de São Carlos/USP
Instituto Federal do Piauí - PPGEM/IFPI
Rua Álvaro Mendes, N 94, centro (Sul), Teresina – PI, Brasil
E-mail: galber@ifpi.edu.br

Haroldo Reis Alves de Macêdo

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Instituto Federal do Piauí – *Campus* Picos e PPGEM/IFPI
Avenida Pedro Marques de Medeiros, S/N, bairro Pantanal, Picos - PI, Brasil
E-mail: haroldoram@ifpi.edu.br

RESUMO

A quitosana é um polissacarídeo derivado do processo de desacetilação da quitina com ampla versatilidade de aplicações em diferentes áreas como agricultura, engenharia de tecidos, farmacêutica, indústria de alimentos, odontologia, entre outras. A engenharia de tecidos é uma das áreas com destaque nas pesquisas envolvendo quitosana, isso deve-se a suas propriedades como baixa toxicidade, bioatividade e biocompatibilidade. Diversos trabalhos têm associado

a quitosana com outros biomateriais que possuem efeitos biológicos favoráveis ao processo de cicatrização buscando a produção de filmes com potencial de aplicação biomédico, nessa perspectiva esse trabalho teve por objetivo a produção e caracterização físico-química de filmes de quitosana com a incorporação de extrato de *Anacardium microcarpum* Ducke (cajuí), visando a produção de um biomaterial para aplicações biomédicas. A análise dos filmes foi através das técnicas de microscopia óptica; ângulo de contato; tensão superficial; análise termogravimétrica (TGA) e absorção de água, mostraram alterações das propriedades superficiais dos filmes que receberam extrato, respectivamente, essas apresentaram maior heterogeneidade, aumento do caráter hidrofílico, e maior degradação em meio aquoso em relação aos filmes puros.

Palavras-chave: Filmes de Quitosana, Extrato, *Anacardium microcarpum* Ducke

ABSTRACT

Chitosan is a polysaccharide derived from the chitin deacetylation process with wide versatility of applications in different areas such as agriculture, tissue engineering, pharmaceutical, food industry, dentistry, among others. Tissue engineering is one of the prominent areas in research involving chitosan, due to its properties such as low toxicity, bioactivity and biocompatibility. Several studies have associated chitosan with other biomaterials that have favorable biological effects to the healing process seeking the production of films with potential for biomedical application., from this perspective, this work aimed at the production and physicochemical characterization of chitosan films with the incorporation of *Anacardium microcarpum* Ducke extract, (“cajuí”), aiming at the production of a biomaterial for biomedical applications. Analysis of films by the techniques of: optical microscopy; contact angle; superficial tension; thermogravimetric analysis (TGA) and water absorption showed changes in the surface properties of the films that received extract, respectively, these showed higher heterogeneity, increased hydrophilic character, and greater degradation in aqueous medium than pure films.

Keywords: Films, Chitosan, Extract, *Anacardium microcarpum* Ducke

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são definidos como macromoléculas de cadeia longa e/ou grande massa molecular. As cadeias poliméricas são constituídas por unidades menores denominadas monômeros, essas se constituídas por um único tipo de monômeros são chamadas de homopolímero, se por dois ou mais de copolímeros (BEZERRA, 2011). Os polímeros ainda podem ser divididos em dois grandes grupos: sintéticos e naturais.

O estilo de vida moderno tem como um dos seus pilares os polímeros sintéticos que estão fortemente incorporados ao cotidiano das pessoas constituindo inúmeros produtos comercializados em larga escala como utensílios domésticos, vestuários, automóveis, embalagens, entre outra infinidade de produtos. Já os biopolímeros são considerados a base da vida, entre eles estão as proteínas, os ácidos nucleicos e os polissacarídeos. Esses últimos

podem assumir nos seres vivos função energética como o amido e glicogênio ou estruturante como a celulose e a quitina. (FELIPE et al., 2017; DUMITRIU, 2004).

Dentre os biopolímeros a quitosana, polissacarídeo derivado do processo de desacetilação da quitina, é reconhecido como um biomaterial de grande interesse por ter sua origem no reaproveitamento de um recurso natural, ser um biomaterial funcional e ter alto potencial de aplicação em diversas áreas (OLIVEIRA, 2011). Na literatura pode-se encontrar trabalhos de sua aplicação em áreas como: agricultura, farmacêutica, odontologia, indústria de alimentos, engenharia de tecidos, biorremediação e tratamento de afluentes (FELIPE, 2017).

A engenharia de tecidos é uma das áreas com destaque nas pesquisas envolvendo quitosana, isso deve-se as propriedades desse biomaterial como: ser biodegradável, biocompatível, ter a capacidade de acelerar a proliferação celular, possuir baixíssima toxicidade e ainda, em alguns casos, apresentar atividade antimicrobiana e antifúngica (ROLIM, 2018; FELIPE, 2017). Entre as aplicações na engenharia de tecido estão o desenvolvimento de membranas/filmes/blendas contendo quitosanas para uso como curativos com potencial de melhorar processo cicatricial.

Diversos trabalhos têm associado a quitosana com outros biomateriais que possuem efeitos biológicos favoráveis ao processo de cicatrização buscando a produção de filmes com maiores potenciais de aplicação biomédico. A incorporação de extrato vegetais de determinadas espécies é uma das alternativas pesquisadas, alguns exemplos são a incorporação: do extrato hidroetanólico do Barbatimão (BARRAL, 2014), extrato alcoólico bruto da *Cissus verticillata* (L.) Nicolson & C.E. Jarvis (SOUZA NETO *et al.*, 2019), extrato de uva Jacquez (ALMEIDA, 2017), extrato de sementes de uva (SOGUT e SEYDIM 2018), extrato metanólico de *Euphorbia umbellata* (LEMES, 2016), extrato de *Chenopodium ambrosioides* (ANJOS, 2017), extrato foliar de *Combretum duarteanum* Cambess (SOUSA, 2017), entre outros.

Nessa perspectiva esse trabalho teve por objetivo a produção e caracterização físico-química de filmes de quitosana com a incorporação de extrato de *Anacardium Microcarpum Ducke* (cajuí), espécie de composição fitoquímica e morfologia semelhante ao caju, visando a produção de um biomaterial para aplicações biomédicas. A escolha pela espécie em questão se deu devido a sua forte presença regional e a existência de pesquisas que comprovam os efeitos biológicos positivos da espécie *Anacardium occidentale*, caju, no processo de cicatrização.

O *Anacardium microcarpum Ducke* tem ampla distribuição e variedade no Nordeste possuindo valor nutricional para animais e comunidades do cerrado, além de importância na

medicina popular onde a planta é empregada para tratar inflamações na boca e garganta, diarreia, e usada na cicatrização de ferimentos. Por vezes é considerado como um morfotipo do *Anacardium occidentale*, caju, apesar de popularmente serem tratados como distintos, principalmente, devido a grande diferença de tamanho do conjunto fruto-pseudofruto entre eles.

Trabalhos analisando os extratos das duas espécies mostram que suas composições fitoquímicas são semelhantes, sendo encontrados em ambos diversos compostos fenólicos, flavonoides, taninos, triterpenos, saponinas, e óleos essenciais (BAPTISTA, 2018). Esses compostos bioativos estão associados aos seus efeitos antioxidante, anti-inflamatório e microbiciada. Baptista (2016) analisando os dois extratos concluiu que as concentrações de fenólicos totais e flavonoides das folhas caju foram diferentes em relação ao cajuí, porém foram observados que possuem capacidade antioxidante e antimicrobiana *in vitro* semelhante.

Formulações à base de *Anacardium occidentale* têm apresentado efeitos positivos em trabalhos avaliando seus efeitos no processo de cicatrização, a exemplo, no processo de cicatrização em ratos submetidos à colite ulcerativa PEDRO (2015) e ALMEIDA (2016), em camundongos quando: se avaliava a bioprospecção de *Anacardium occidentale* como produto anti-Leishmania e cicatrizante SILVA (2016), efeito associado entre o gel à base da casca do cajueiro e o ultrassom terapêutico sobre o processo de cicatrização de feridas cutâneas FURTADO (2019), em lesões cutânea onde se avaliava atividades antioxidante, anti-inflamatória e cicatrizante do caju VASCONCELOS (2011). Dessa forma o extrato de *Anacardium microcarpum Ducke* apresenta-se como um insumo de interesse para a avaliação de sua associação na produção de filmes de quitosana para fins biomédicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em três partes. A primeira foi a preparação do extrato das cascas de *Anacardium microcarpum Ducke* por um processo de maceração em solução hidroetanólica. A segunda consistiu na produção de filmes de quitosana pelo método de evaporação de solventes. A terceira consistiu na caracterização físico-química destes filmes.

2.1 PREPARAÇÃO DO EXTRATO

As cascas de *Anacardium microcarpum Ducke* foram colhidas na região do caule em árvores pertencente a vegetação nativa do município de Ipiranga do Piauí – PI nas coordenadas (-6,806, -41,861) e (-6,795, -41871) na data de 24/02/2019. Em seguida, foram levadas ao Laboratório de Pesquisas em Biomateriais do IFPI - *Campus Picos* (LaBioMat), então lavadas

e colocadas para secar durante 5 dias em uma estufa a 50 °C, posteriormente foram moídas em um moinho manual obtendo-se as cascas em pó.

A obtenção do extrato hidroalcoólico se deu adicionando 100g de pó em um litro de solução hidroetanólica (30:70, água: álcool etílico) e deixando a mistura em maceração por solvente durante uma semana em recipiente fechado e protegido da luz. Após isso, a mistura foi filtrada três vezes, a primeira em um filtro com tela de nylon e as duas últimas em papel filtro qualitativo (14 µm) com o uso de uma bomba a vácuo.

2.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA

A quitosana utilizada para a produção dos filmes foi adquirida da empresa Polymar Ltda, Fortaleza, Brasil, tendo como características: grau de desacetilação de 85%, PH igual a 8,4 e densidade igual a 1,805 g/L.

O processo inicial para a preparação foi dissolver a quitosana em pó a concentração 2% (m/v) em uma solução de ácido acético 2% (v/v) com agitação constante durante 24 horas para a efetiva dissolução da quitosana. Em seguida, a solução foi submetida a duas filtrações para eliminação das impurezas, a primeira em um filtro com tela de nylon e a segunda em um filtro Mille Millipore® (41µm).

Foram produzidos dois tipos de filmes: os filmes de quitosana pura (MQP) e os filmes com incorporação do extrato (MQE5%, MQE10%, MQE20%). Para o segundo caso, após a obtenção da solução de quitosana descrita anteriormente foi adicionado a essa o extrato em proporções de 5%, 10% e 20% (v/v) e novamente colocou-se a mistura em agitação constante durante 24 horas.

Após isso, as soluções de quitosana e quitosana com extrato foram distribuídas em Placas de Petri, 30 ml em cada, e levadas a estufa por 24h em temperatura de 50°C para evaporação dos solventes. Posteriormente, os filmes formados foram neutralizadas com solução de *NaOH* a 5% (m/v), sendo essas lavadas em seguida abundantemente com água destilada para a remoção de resíduos de *NaOH*. Por fim, foram acomodadas para a secagem por um período de 24 horas em temperatura ambiente.

2.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química dos filmes produzidos se deu através das técnicas de microscopia óptica, ângulo de contato, tensão superficial, análise termogravimétrica (TGA) e absorção de água.

2.4 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Esse ensaio avaliou a quantidade de água absorvida pelos filmes em intervalos de tempo distintos e a quantidade de massa perdida, degradação, após o tempo final de imersão. Os filmes MQP, MQE5%, MQE10% e MQE20% foram inicialmente pesadas em balança analítica com quatro casas decimais (peso seco inicial) e depois imersas em 350 ml de água destilada, cada, durante 72 horas sob temperatura ambiente de 32°C. O ganho de massa foi monitorado realizando-se pesagens a cada 1h nas primeiras 8h. Antes de cada pesagem os filmes foram secos com papel toalha para retirada do excesso de água.

Após as oito pesagens iniciais os filmes foram pesados com 24 h, 48 h e 72 h de imersão. Depois do último peso húmido os filmes foram colocadas na estufa a 50 °C durante 24 h para eliminação da humidade e em seguida realizou-se o peso seco final. A análise foi feita em triplicata calculando-se a média aritmética do ganho de massa em cada situação. O ganho foi calculado pela equação 1 e a perda de massa após as 72 h pela equação 2, onde m_u = massa úmida, m_c = massa seca e m_f = massa seca final.

$$G(\%) = \frac{m_u - m_c}{m_c} \cdot 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$P(\%) = \frac{m_c - m_f}{m_c} \quad \text{Eq. (2)}$$

2.5 ÂNGULO DE CONTATO

O método usado foi o da gota séssil realizado em um goniômetro produzido pelo próprio Laboratório de Pesquisas em Biomateriais do IFPI - *Campus Picos*. Para a realização da técnica foram utilizados três líquidos: água, formamida e glicerina. Procedeu-se destacando amostras de cada tipo de filme produzido, pedaços de aproximadamente 3 cm², que foram fixadas uma a uma sobre a base plana do goniômetro, em seguida foi gotejado separadamente 20 µL de cada um dos líquidos sobre a superfície de cada amostra, primeiro foi realizada a análise com água em todas as amostras seguida da formamida e glicerina. Esse procedimento foi filmado e acompanhado em computador por meio do programa *Windows Movie Maker*.

Em seguida através de recortes nos frames usando o *Movie Maker* obteve-se uma sequência de imagens do comportamento da gota em relação a superfície, respectivamente, imagens nos instantes 0 s, 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 50 s e 60 s da queda e estabilização. A análise das imagens foi feita no programa *Surftens* versão demo onde mediu-se o ângulo de contato da base da gota com a superfície do filme. A medição consistiu em fazer 5 marcações na gota,

gerando um círculo e conseqüentemente sua tangente cujo o programa fornecia o ângulo. O procedimento de marcação foi realizado 7 vezes em cada imagem eliminando-se o maior e o menor ângulo, sendo o ângulo de contato em cada imagem a média dos 5 ângulos das marcações da gota. O processo foi feito para cada líquido, em cada tipo de filme e nos diferentes instantes.

2.6 ENERGIA DE SUPERFÍCIE (TENSÃO SUPERFICIAL)

A teoria de Fowkes (1968) permite a determinação da energia de superfície de sólidos através da medição do ângulo de contato entre diferentes líquidos, de tensão superficial conhecida, com a superfície do sólido. Fowkes sugere que a energia livre de superfície deva ser considerada como um somatório das forças intermoleculares próprias, ou seja, a componente polar (γ^P) e apolar (γ^D) também denominadas de forças ou fator de coesão ou dispersão da superfície. (FOWKES, 1968 *apud* CARNEIRO, 2001). O cálculo é realizado usando a Eq. (3).

$$\left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \cdot \left(\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}} \right) = \sqrt{\gamma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde γ_L , γ_L^D , γ_L^P , γ_S^D , γ_S^P e θ são, respectivamente, a tensão superficial total do líquido-ar, coordenada dispersiva da tensão superficial do líquido, coordenada polar da tensão superficial do líquido, coordenada dispersiva da tensão superficial do sólido analisado, coordenada polar da tensão superficial do sólido em estudo e ângulo de contato para o líquido. Os valores de γ^P e γ^D para os líquidos utilizados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Energia superficial dos líquidos utilizados.

Líquidos	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^P (mJ/m ²)	γ_L^D (mJ/m ²)
Água	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,2	18,7	39,5
Glicerol	63,4	26,2	37,2

Fonte: Macedo, 2013.

2.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A TGA é uma técnica de análise térmica que utiliza um programa controlado de temperatura para analisar a variação da massa de uma substância em função do tempo ou temperatura. A partir dela é possível analisar a estabilidade térmica dos materiais e suas fases de decomposição. Os resultados dessa técnica, em geral, são apresentados sob a forma de

gráficos onde o eixo das abcissas correspondem aos valores de temperatura (ou do tempo) e o eixo das ordenadas correspondem ao percentual de massa perdido ou ganho (FENANDES, 2009; ROSENDO, 2016). A Derivada Primeira da Curva Termogravimétrica (DTG) é um tratamento matemático da curva TGA onde se obtém curvas marcadas pela presença de picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofrida pelas amostras, elas permitem distinguir com mais clareza as sucessões de reações ao longo do processo de aquecimento.

O ensaio de análise termogravimétrica dos filmes foi realizado no Laboratório de Análises Térmicas do PPGEM – IFPI no *Campus* Teresina Central, para tal foram utilizados um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-51H, e amostras de aproximadamente 12 mg do material que foram submetidas as seguintes condições: faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, taxa de aquecimento 10 °C · min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio a 50 ml · min⁻¹.

2.8 MICROSCOPIA ÓPTICA

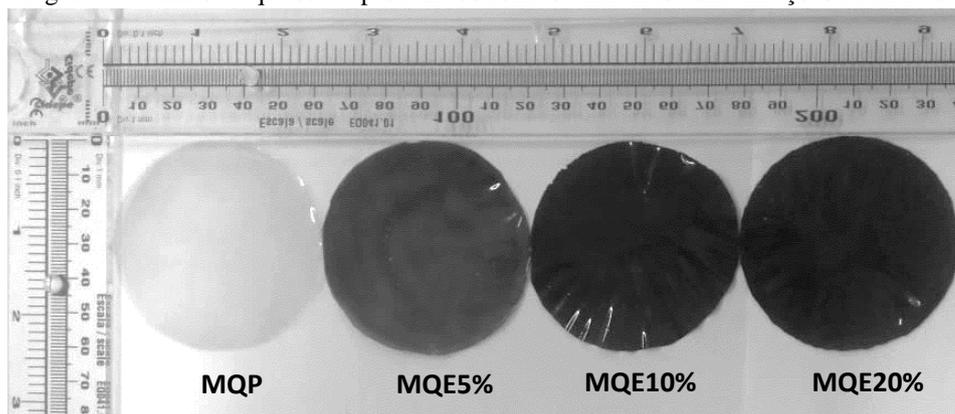
As superfícies dos filmes de cada proporção foram analisadas na ampliação 50 vezes através do microscópio Metalográfico Trinocular Plana Normal - modelo TNM-08T-PL pertencente ao laboratório de biomateriais do IFPI - *Campus* Picos. A análise consistiu em capturar 5 imagens de diferentes partes da amostra identificando alterações em suas superfícies e estabelecendo comparativos entre as composições dos filmes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 OS FILMES PRODUZIDOS

Os filmes obtidos apresentaram formato circular e em média 65 mm de raio e 11 μm de espessura (figura 1). Os filmes puros a olho nu e colocadas contra a luz apresentavam aspecto homogêneo e transparente, já os filmes com extrato apresentavam coloração em tons vermelhos ou próximos ao marrom com a tonalidade se intensificando com aumento da quantidade de extrato, apresentavam aspecto menos homogêneo que o filme puro onde podiam ser identificadas regiões com maior concentração de extrato.

Figura 1 – Filmes de quitosana produzidos com as diferentes concentrações de extrato.

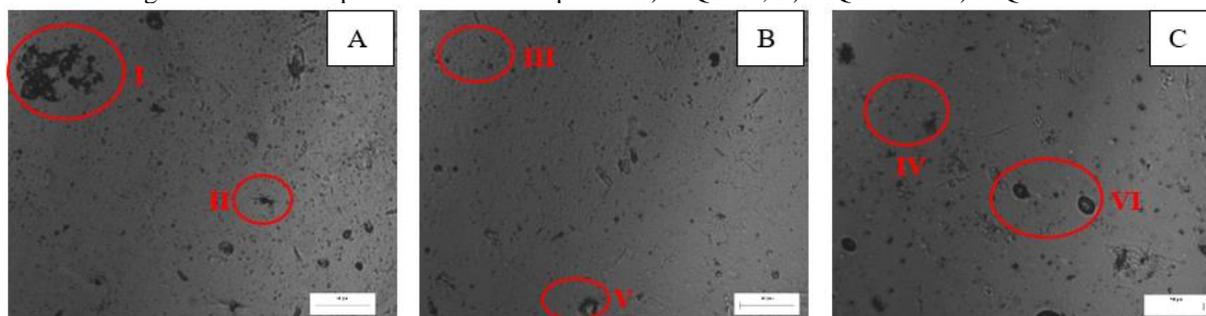


Fonte: Próprias do autor.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Na análise das imagens da microscopia óptica observou-se que as superfícies dos filmes se apresentavam compactas. Verificou-se que a MQP foi o filme com maior homogeneidade. Na MQP5% pode-se identificar regiões com porções de extrato suspensas na matriz dispersas por todo o filme e com diversas dimensões (marcações I e II) além de algumas bolhas de ar. Nos filme MQE10% e MQE20% não foi possível identificar regiões de concentração de extrato com grande dimensão apenas pequenos pontos (marcações III e IV), isso muito provavelmente deve-se a coloração escura dos filme não permitindo que a luz penetrasse muito em seu interior e a reflexão ocorresse apenas superficialmente e em menor quantidade. Observou-se ainda maior quantidade de bolhas nos filmes com maior proporção de extrato (marcações V e VI), conforme observado na figura 2.

Figura 2 – Microscopia em escala de 50 μ m da A) MQE5%, B) MQE10% e C) MQE20%



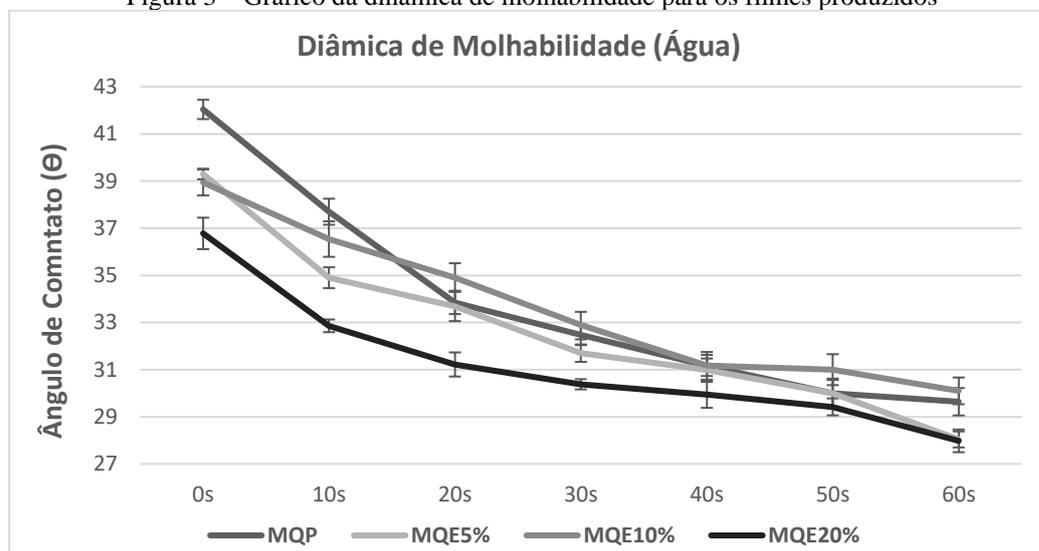
Fonte: Própria do autor.

3.3 MOLHABILIDADE

Todos os filmes apresentaram caráter hidrofílico, isto é ângulo de contato θ entre 0° e 90° , os filmes com incorporação de extrato apresentaram menor ângulo de contato portanto maior grau de hidrofiliidade. Na figura 3 é apresentado a dinâmica de acomodação da gota

sobre as superfícies. Os ângulos de contato máximo e mínimo para cada filme respectivamente: MQP (42,04°; 29,64°), MQE5% (39,30°; 28,04), MQE10% (38,94°; 30,10) e MQE20% (36,78; 27,98).

Figura 3 – Gráfico da dinâmica de molhabilidade para os filmes produzidos



Fonte: Própria do autor.

Pode-se observar uma tendência crescente de afinidade das superfícies com a água conforme o aumento da quantidade de extrato nos filmes. Segundo (MACEDO et al, 2011; TSAI e WANG, 2008) a hidrofiliabilidade natural da quitosana está associada a presença de grupos hidroxila (OH) e aminos (NH_2).

A crescente hidrofiliabilidade nos filmes com extrato indicam o aumento de grupos polares em suas composições. Esses componentes polares podem ser explicados pela incorporação de grupos fenólicos presentes no extrato de *Anacardium microcarpum Ducke*. Conforme demonstrado em análises fitoquímicas em diversos trabalhos dentre eles (BAPTISTA, 2018; SILVA e ALMEIDA, 2013; BARBOSA FILHO et al, 2013; CHAVES 2010) os extratos de *Anacardium occidentale* e *Anacardium microcarpum Ducke* são ricos em compostos fenólicos.

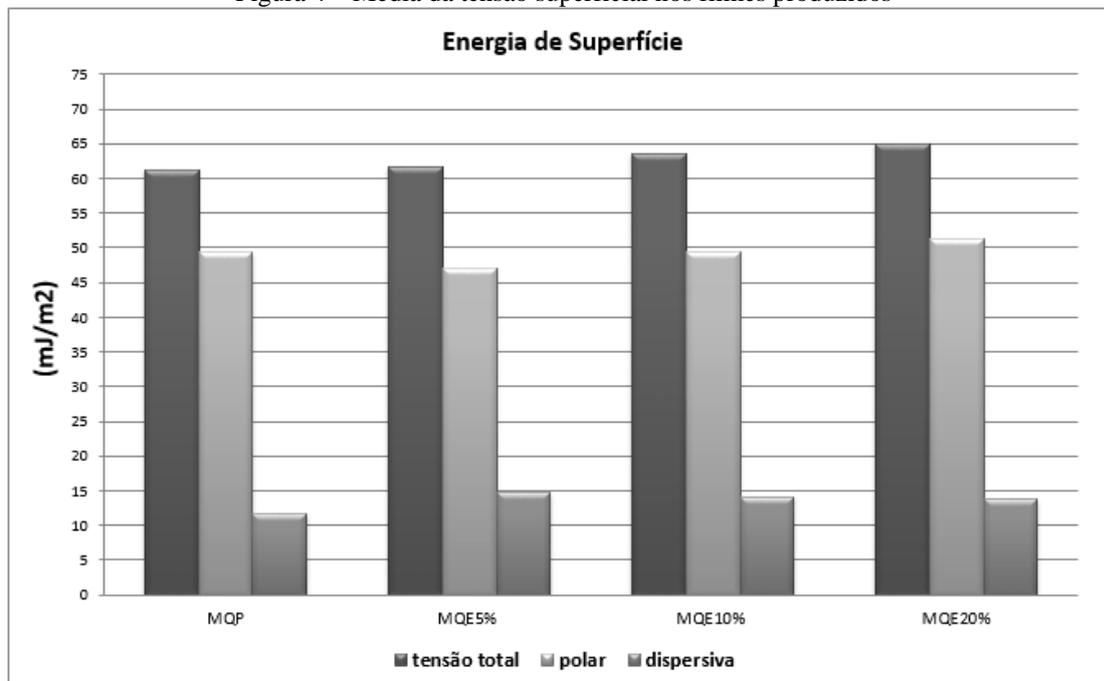
3.4 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A energia de superfície é uma característica relevante no estudo dos biomateriais pois ela está associada a capacidade de outras substâncias interagirem/aderirem a superfície do material. Sabe-se que a energia de superfície afeta fortemente as interações biológicas, tais

como a adesão, proliferação e a morfologia celular (PONSONNET et. al., 2003 *apud* MACÊDO, 2012).

Materiais com alta energia livre superficial adsorvem mais facilmente macromoléculas, desenvolvem maior número de sítios favoráveis para ocorrer a ligação e formam camadas favoráveis para a ligação das células (BAIER e MEYER, 1988 *apud* COUTINHO e ELIAS, 2009). A componente polar nesses materiais é um fator importante, pois a adsorção de proteínas relacionadas à adesão celular, como por exemplo, as fibrinas, ocorre preferencialmente nas superfícies de materiais com alta energia polar (SOUSA, 2017). Na figura 4 é apresentado os valores da energia de superfície para os filmes produzidos.

Figura 4 – Média da tensão superficial nos filmes produzidos



Fonte: Própria do autor.

Pode-se observar que houve predominância da coordenada polar em todos os filmes em detrimento da dispersiva e que a energia de superfície total dos filmes com extrato foi superior ao filme puro. Esse aumento indica alterações químicas nas superfícies dos filmes, provavelmente, devido a presença dos grupos fenólicos no extrato como mencionado anteriormente, também podendo ter contribuições de alterações físicas como alteração na rugosidade das superfícies.

A MQP apresenta componente polar superior a MQE5% e MQE10% esse comportamento, muito provavelmente, está associado a interação química dos grupos polares do extrato com os da quitosana resultando em menos grupos polares disponíveis nessas

superfícies para interagirem com a água em relação a MQP, Sousa (2017) em seu trabalho caracterizando filmes de quitosana com extrato também supõe essa hipótese para o comportamento da energia de superfície em sua análise. Conforme ocorre a incorporação do extrato nos filmes a componente polar da energia de superfície aumenta indicando maior disponibilidade de grupos polares livres do extrato para interagirem com a água.

3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As amostras apresentaram um evento inicial característico de degradação térmica, evento 1, que pode ser atribuído a liberação de moléculas de água, solventes ou moléculas de baixa massa molar do material. A relação de proporcionalidade observada entre uma maior quantidade de extrato e uma maior perda de massa nessa fase de decomposição deve-se ao incremento de proporções crescentes de extrato nos filmes, portanto quanto maior a proporção de extrato presente no filme, maior é a fração residual de solventes dispersa na matriz do filme e conseqüentemente maior a perda de massa nessa fase com a desagregação desses solventes (tabela 2).

Tabela 2 – Eventos de degradação térmica dos filmes de quitosana.

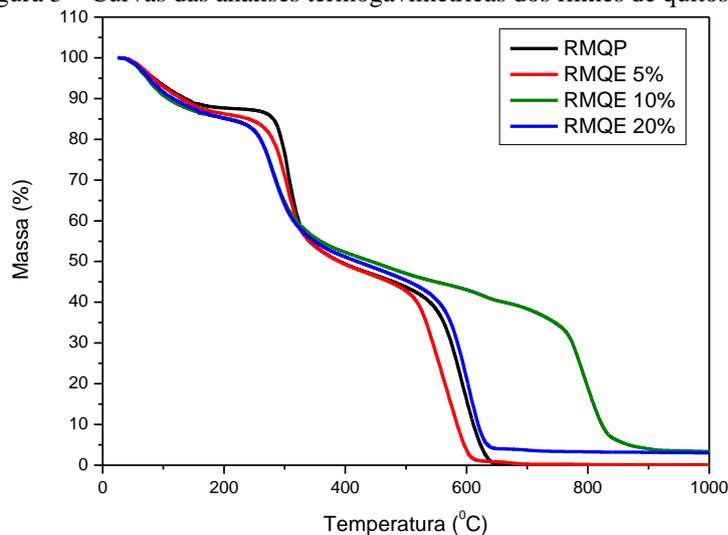
AMOSTRAS	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Evento 4	
	IT	PM%	IT	PM%	IT	PM%	IT	PM%
RMQP	24 – 225	12,53	225 – 435	40,22	435 – 680	47,25	-	-
RMQE 5%	26 – 201	13,84	201 – 430	38,73	430 – 643	46,77	643 – 721	0,64
RMQE 10%	25 – 188	14,47	188 – 428	34,83	428 – 664	10,85	664 – 923	36,28
RMQE 20%	22 – 205	15,09	205 – 423	35,12	423 – 664	45,82	664 – 760	0,63

* IT – Intervalo de Temperatura (°C); PM% - Perda Massa %

Fonte: Própria do autor.

As curvas da TGA apresentadas na figura 5, indicam a ocorrência de quatro eventos principais de degradação nos filmes com incorporação de extrato, enquanto a MQP apresentou apenas três eventos. O segundo evento de degradação do material, evento 2, ocorreu na faixa média de temperatura de 205-429 e ele pode ser atribuído ao início da degradação polimérica da quitosana através da desidratação dos anéis sacarídicos, despolimerização e decomposição dos grupos acetilados e desacetilados dos monômeros da quitosana (TRINDADE NETO et al, 2003; LEMES, 2016). Nos filmes com incorporação de extrato essa perda de massa possivelmente também está associada à degradação de fitoconstituintes como os metabolitos secundários presentes no extrato, conforme apontam Anjos (2017) e Sousa (2017) nos resultados dos ensaios de análise térmicas de seus trabalhos abordando a incorporação de extratos vegetais em membranas de quitosana.

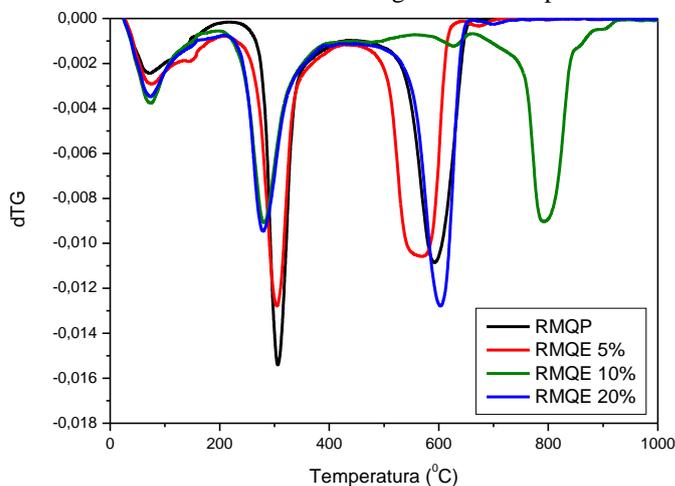
Figura 5 – Curvas das análises termogravimétricas dos filmes de quitosana.



Fonte: Própria do autor.

As curvas da dTGA dos filmes quitosana com incorporação de extrato a 10%, MQE10%, apresentam um comportamento anômalo a partir de 400 °C quando comparadas com as curvas para as outros filmes, ou seja, os processos de degradação acima dessa temperatura são diferentes das demais, indicando assim a degradação de alguma substância diferente ou em proporção muito acima da presente nas outras amostras. Por se tratar de uma proporção intermediária entre a MQE5% e MQE10% que apresentam resultados concordantes entre si e considerando que essa amostra apresentou um significativo evento 4 de degradação com pico aproximadamente em 800 °C, o resultado anômalo da MQE10% muito provavelmente está associado a presença de alguma impureza nessa amostra, possivelmente algum mineral que possa ter sido agregado ao filme em alguma de suas etapas de produção e/ou manipulação, conforme visto na figura 6.

Figura 6 – Curvas das derivadas das análises termogravimétricas para os filmes de quitosana.

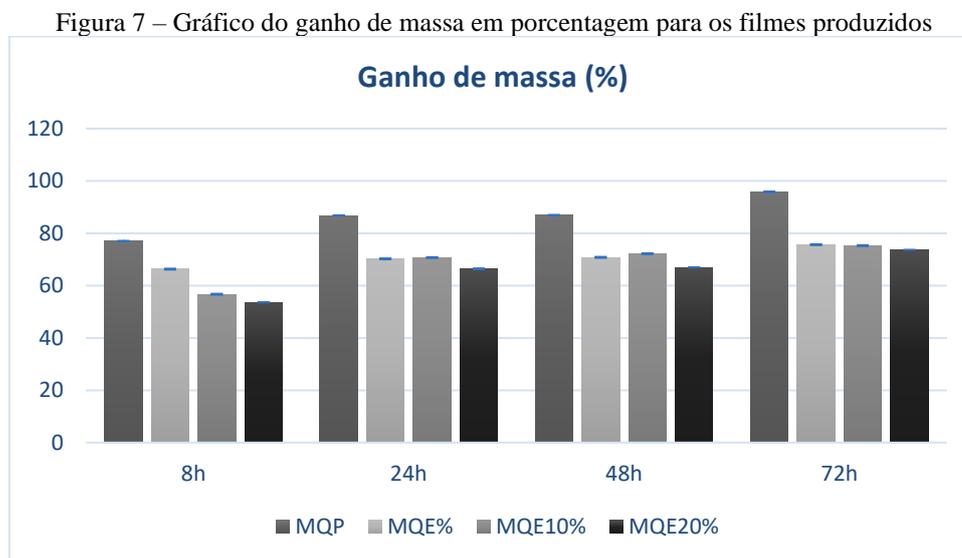


Fonte: Própria do autor.

A maior degradação do material, excetuando-se a MQE10% da análise, ocorre na terceira fase de degradação (evento 3) na faixa média de temperatura de 429-662 com perda média de massa de 46,61%. Essa perda está relacionada a efetiva degradação da quitosana com a despolimerização e decomposição da estrutura polissacarídica e a degradação de flavonoides, triterpenos, saponinas, taninos, e outros fitoconstituintes presentes no extrato (SOUSA, 2017). Os filmes com incorporação de extrato MQE5%, MQE10% e MQE20% apresentaram resíduos finais de respectivamente de 0,02%, 3,57% e 3,34% certamente associado a presença de sais na composição do material biológico base do extrato, a MQP não apresentou resíduos ao final do ensaio.

3.6 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

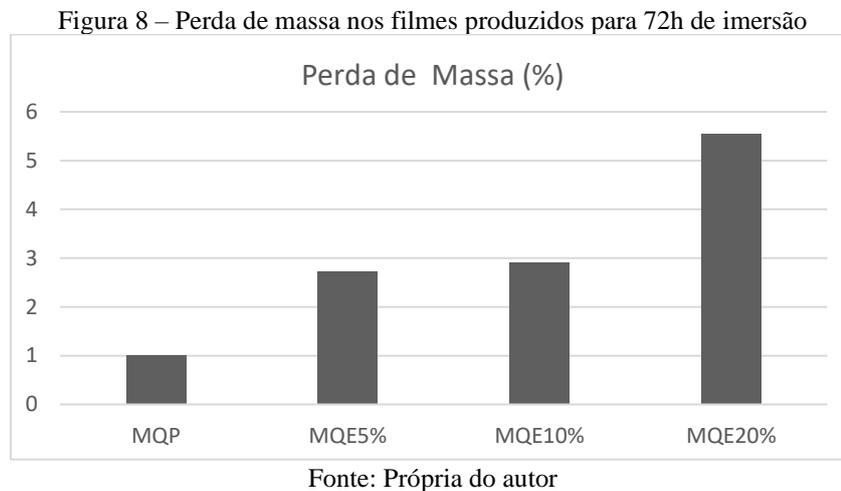
Na figura 7 são apresentados os valores obtidos para a absorção de água ao longo do tempo em relação ao peso seco inicial. A MQP apresentou maior taxa de absorção e um padrão constante de ganho de massa em relação os filmes com extrato (MQE5%, MQE10% e MQE20%). Essas por sua vez apresentaram crescimentos muito pequenos a partir da 24h em relação ao ganho de massa e valores praticamente iguais entre as três.



Fonte: Própria do autor.

A maior absorção, ganho de massa, na MQP em relação aos demais filmes pode estar associada a um pequeno aumento da componente dispersiva nos filmes com extratos e a interação química dos grupos polares do extrato com os da quitosana implicando em uma menor disponibilidade de interação com a água ao longo das camadas de fibra dificultando o intumescimento em relação a MQP. Outro fator que pode ter contribuído para esse

comportamento foi os filmes com extrato terem apresentado perda de massa (figura 8) elevada em relação a MPQ podendo assim inferir na análise do ganho de massa ao longo do tempo.



Os filmes com incorporação do extrato apresentaram maior perda de massa em relação ao MPQ, isso indica que o extrato facilitou a degradação da matriz, ou seja, a desagregação de partes de sua estrutura. Essa perda pode ser atribuída a dissolução na água de porções do extrato que não se incorporam quimicamente a quitosana facilitando o desprendimento de pedaços da matriz.

4 CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de filmes a partir da incorporação de diferentes proporções de extratos à solução de quitosana (5%, 10% e 20%) e constatou-se que os filmes com extrato apresentaram alterações em suas características físico-química de heterogeneidade, hidrofiliabilidade, energia de superfície, absorção e degradação em água, quando comparadas aos filmes puros. O aumento da hidrofiliabilidade e energia de superfície nos filmes com extrato, com predominância da componente polar, indica um ponto positivo para um biomaterial curativo pois essas características estão associadas a adesão e proliferação celular. A menor absorção de água e maior degradação dos filmes com extrato, principalmente na proporção 20%, são pontos negativos que podem comprometer a funcionalidade do biomaterial no que se refere a capacidade de absorver os fluidos corpóreos e sua resistência.

As caracterizações feitas no trabalho sinalizam que os filmes de quitosana com incorporação de extrato de *Anacardium microcarpum Ducke* possuem características físico-químicas compatíveis com a possibilidade de uso como biomaterial curativo devendo-se estabelecer 205 °C como o limite máximo de temperatura ao qual o biomaterial pode ser

exposto em possíveis processos de esterilização, visto que o ensaio de TGA sinaliza a degradação térmica da quitosana e dos constituintes do extrato a partir desse valor médio de temperatura. No entanto, uma avaliação efetiva desse biomaterial quanto a sua adequação ou não para uso como curativo depende de novos trabalhos que investiguem as proporções adequadas para melhorar a estabilidade do biomaterial, ampliação do número e tipos de ensaios de caracterização e a realização de testes biológicos para avaliar o potencial cicatrizante e toxicidade dos filmes produzidos.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisas em Biomateriais do IFPI - *Campus Picos* (LaBioMat) e ao PIBIC-IFPI.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, E. G. **Estudo morfológico do cólon de ratos tratados com o extrato de *Anacardium occidentale* L. em um modelo de colite ulcerativa.** Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Biociências, Curso de Ciências Biológicas, Natal-RN, 2016.
2. ANJOS, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de quitosana com incorporação do extrato hidroalcoólico liofilizado do *Chenopodium ambrosioides* para aplicação como biomaterial.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Teresina, 2017.
3. BAPTISTA, A. B. **Extrato de folhas de caju (*Anacardium occidentale* L.) e de cajú (*Anacardium microcarpum* D.): prospecção fitoquímica, atividade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória, in vitro e in vivo.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-graduação em Ciência da Nutrição, Viçosa – MG, 2018.
4. BARBOSA FILHO, V. M., et al. **Phytochemical constituents, antioxidant activity, cytotoxicity and osmotic fragility effects of Caju (*Anacardium microcarpum*).** Industrial Crops and Products, v. 55, p. 280-288, 2014.
5. BARRAL, S.M. **O uso do extrato hidroalcoólico de barbatimão associado ao filme de quitosana para a cicatrização de feridas cutâneas complexas em ratas.** Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas à Cirurgia e à Oftalmologia) - Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Medicina, Belo Horizonte, 2013.
6. BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-química e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2011.
7. BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-química e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2011.
8. CARNEIRO, M. P. **Caracterização das propriedades de superfície de filmes prolipropileno tratados com descarga corona.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP, 2001.
9. CHAVES, M.H. **Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale* L., *Anacardiaceae*.** Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 1, n. 20, p. 106-112, 2010.
10. COUTINHO, M.P.; ELIAS, C.N. **Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas.** Revista brasileira de odontologia, v. 66, n. 2, p.234-8, 2009.

11. DUMITRIU, S. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. 2^o Ed. Nova York: CRC Press, 2004. 1224 p.
12. FELIPE, L. O. et. al. **Quitosana: da química básica à bioengenharia**. *Química Nova na escola*. v. 39, n. 4, p. 312-320, 2017.
13. FERNANDES, L.L. **Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas**. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro-RJ, 2009.
14. FURTADO, R. A. A., et al. **Ação do gel *Anacardium Occidentale L.* associado ao ultrassom terapêutico no processo de cicatrização em camundongos**. *Revista Saúde*, v. 45, n. 2, Santa Maria-RS, 2019.
15. LEMES, B. M. **Membranas de quitosana contendo fração metanólica de *Euphorbia umbellata* (PAX) BRUYNS (EUPHORBIACEAE): desenvolvimento, caracterização e avaliação**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Biológicas e da Saúde, Ponta Grossa-PR, 2016.
16. MACÊDO, H. R. A. **Tratamento térmico do titânio e suas consequências sobre as propriedades físico-química e de Biocompatibilidade**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal-RN, 2012.
17. MACÊDO, M.O.C, **Efeito do Tratamento por Plasma na Proliferação de Fibroblastos e Esterilização de Membranas de Quitosana**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
18. MACÊDO, M.O.C. et al. **O uso do plasma de nitrogênio para modificação superficial em membranas de quitosana**. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, v.1, n. 2, 2011.
19. OLIVEIRA, M. **O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais, em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da 81 interação com cobre e amins alifáticas**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2011.
20. PEDRO, V. **Avaliação do efeito do extrato hidroalcoólico das folhas de *Anacardium occidentale L.* em ratos submetidos à colite ulcerativa**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Biomédicas, Natal-RN, 2015.
21. ROLIM, A. E. H., et al. **Arcabouços de quitosana - propriedades físico-químicas e biológicas para o reparo ósseo**. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 2, p. 211-228, 2018.
22. ROSENDO, R. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Scaffolds de Quitosana /*Cissus verticillata* (L.) Nicolson & C.E. Jarvis**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande-PB, 2016.

23. SILVA, A. E. S. e ALMEIDA, S. S. M. S. **Análise fitoquímica das cascas do caule do cajueiro (*Anacardium occidentale* L. – *Anacardiaceae*)**. Estação Científica (UNIFAP), v. 3, n. 2, p. 81-88, jul.-dez. 2013, Macapá.
24. SILVA, L. A. C. **Bioprospecção de *Anacardium occidentale* como produto anti-Leishmania e cicatrizante**. Tese (Doutorado em Biotecnologia), Programa de Pós-graduação da Rede Nordeste de Biotecnologia – RENOBIO, São Luís – MA, 2016.
25. SOGUT, E.; SEYDIM, A. C. **Development of Chitosan and Polycaprolactone based active bilayer films enhanced with nanocellulose and grape seed extract**. Carbohydrate Polymers. v. 195, p. 180-188. 2018.
26. SOUSA, F. M. S. **Preparo e caracterização de membranas de quitosana com extratos foliares de *Combretum duarceanum* Cambess para aplicações biológicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Teresina, 2017.
27. SOUZA NETO, A. A., et al. **Desenvolvimento e caracterização de membranas de quitosana / *Cissus verticillata* (L.) Nicolson & C.E. Jarvis**. Revista matéria, v. 24, n. 03, 2019.
28. TRINDADE NETO, C.G. et al. **Permeação de fármacos através de membranas de quitosana modificadas com poli (óxido de etileno)**. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2003.
29. TSAI, H. S. e WANG, Y. Z. **Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents**. Polymer Bulletin, v. 60, pp. 103-113, 2008.
30. VASCONCELOS, L. S. **Atividades antioxidante, anti-inflamatória e cicatrizante do caju (*Anacardium occidentale* L.)**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Fortaleza-CE, 2011.