

Ospectivo da Incorporação do Líquido da Castanha de Caju (Lcc – Técnico) em Membranas de Quitosana para Utilização como Biomaterial

Prospective Study Incorporation of Net of Cashew Nuts Shell Liquid (Cnsl - Technical) in Chitosan Membrane for Use as Biomaterial

Josyane dos Santos Braga Bastos¹; Edmilson Araújo de Oliveira Júnior²;
Haroldo Reis Alves de Macêdo³, Marina de Oliveira Cardoso Macêdo⁴, Ayrton de Sá Brandim⁵

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais- PPGEM
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI – Teresina/ PI – Brasil
jobragapi@gmail.com

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI – Teresina/ PI – Brasil
edmilson_oliveira2007@hotmail.com

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI – Teresina/ PI – Brasil
haroldoram@ifpi.edu.br

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI – Teresina/ PI – Brasil
marinalabplasma@gmail.com

⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI – Teresina/ PI – Brasil
brandim@ifpi.edu.br

Resumo

A quitosana é um polímero proveniente da desacetilação da quitina; possui composição que permite a formação de géis, filmes e fibras, possibilitando a sua utilização na preparação de membranas. Normalmente, a quitosana é utilizada com outros polímeros para obtenção de biomateriais com propriedades mais específicas. Dentre esses, elegeu-se o líquido da castanha de caju (LCC) muito utilizado na medicina como antissépticos e vermífugos. Têm-se observado que membranas de quitosana pura ou misturadas com outras substâncias são utilizadas na produção de curativos e no tratamento de queimaduras. Com base nessas informações foi realizado um estudo prospectivo de artigos e patentes relacionados à aplicação de membranas de quitosana misturadas com LCC na área biomédica. Com as pesquisas realizadas no Science Direct Elsevier's e Web of Science, para busca de artigos, e no INPI, EPO e USPTO para busca de patentes, não foi encontrado nenhum trabalho científico que indicasse existência de membranas de quitosana com LCC, bem como sua aplicação em qualquer área.

Palavras-chave: quitosana; lcc; membrana.

Abstract

Chitosan is a polymer derived from the deacetylation of chitin; It has composition that allows the formation of gels, films and fibers, allowing its use in the preparation of membranes. Normally, chitosan with other polymers is utilized to obtain more specific properties biomaterials. The cashew nut shell liquid (CNSL) was more used at medicine, as antiseptics and wormers. Chitosan membranes pure or mixed with other substances are used in the production of dressings for the treatment of burns. Based on this information we conducted a prospective study of articles and patents related to the application of chitosan membranes mixed with CNSL in the biomedical field. With the research conducted in the Science Direct Elsevier's and Web of Science to search for articles, and INPI, EPO and USPTO for patent search, no scientific work has not been found to indicate the existence of chitosan membranes with CNSL and its application in any field.

Key-words: chitosan; cns; membrane.

1. Introdução

Líquido da castanha de caju (LCC) é obtido a partir do cajueiro, espécie vegetal que produz o caju. Esta espécie é denominada cientificamente de *Anacardium Occidentale L.*, pertencente à família *Anacardiaceae*. Possui troncos e galhos tortuosos e diferentes portes. Seu pedúnculo desenvolvido é comumente confundido como fruto, o que na realidade é o pseudofruto. Segundo alguns autores o cajueiro tem origem no Brasil ou pelo menos no norte da América do Sul e parte da América Central.

O LCC é proveniente do mesocarpo da castanha de caju, fruto do cajueiro. Ele é um líquido cáustico, inflamável e com coloração escura. Existem dois tipos de LCC dependendo do seu tipo de extração: o natural e o técnico. O LCC técnico é rico em cardanol, apresentando também em baixas proporções cardol, metil-cardol e material polimérico (MAZZETTO, 2009). Segundo Kumar (KUMAR, 2002), o cardol dá características tóxicas ao LCC. Estudos recentes em ratos apontam que existe uma tolerância de até 5g cardol por peso corporal (PARAMASHIVAPPA, 2001).

Outra matéria-prima importante neste trabalho é a quitosana, um polímero polissacarídeo natural proveniente da desacetilação da quitina, quimicamente definida como um copolímero de cadeia linear. Por ser produzida a partir de fontes renováveis e ser metabolizada por enzimas humanas é considerada um biopolímero biodegradável. Este polissacarídeo apresenta propriedades medicinais e já está bem consolidado na aplicação como biomateriais, devido a sua abundância, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade (MACÊDO, 2009). Com base no que foi descrito acima, foi realizada uma pesquisa para avaliar o grau inovador da incorporação do LCC a membranas de quitosana para produção de um novo biomaterial.

2. Descrição da Tecnologia

O cajueiro é conhecido por ser uma excelente fonte medicinal. No Brasil, há depoimentos de aplicações como analgésico, diurético, líquido para higiene bucal, tratamento de astenia, problemas respiratórios, gripe, bronquite, tosse, escorbuto infantil, eczema, infecções genitais, sarna, doenças de

pele, verrugas e feridas. Suas folhas são utilizadas como cicatrizantes; a casca do tronco utilizada para tinturas; a amêndoa da castanha para indústria alimentícia. Seu pseudofruto é utilizado na fabricação de sucos, vinhos, licores, doces (MAZETO, *et al.*, 2009).

O líquido da castanha de caju (LCC) tem sido muito utilizado na medicina como antissépticos e vermífugos. Além disso, observou-se na literatura a sua utilização para outros fins como: biocombustível (SANJEEVA, *et al.*, 2014), na produção de novos polióis com aplicação para a preparação de revestimentos de poliuretanos (KATHALEWAR, *et al.*, 2014).

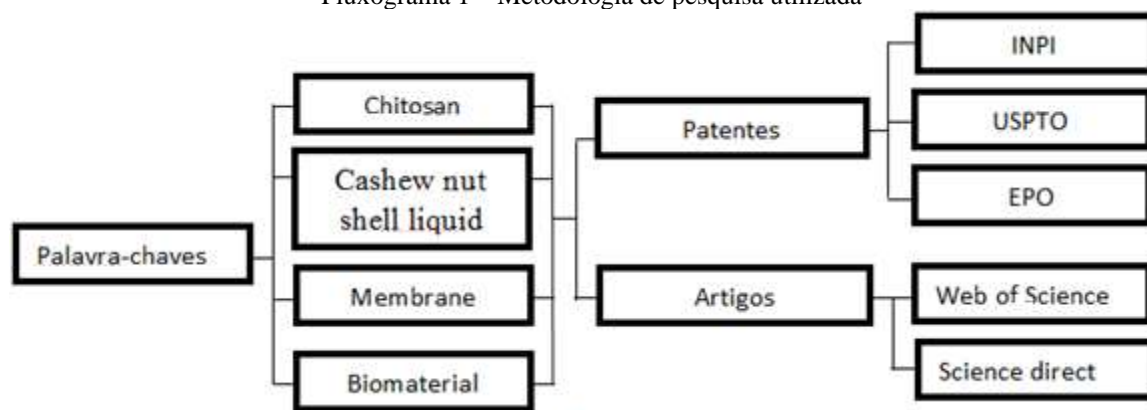
A quitosana já se encontra bem solidificada no mercado, pois possui várias aplicações em diversos ramos. Na agricultura é utilizada como mecanismo de defesa e estímulo de crescimento para as plantas; no setor alimentício é utilizada em comida e bebidas; como matéria-prima na área de cosméticos e produtos farmacêuticos e em tratamento de água e resíduos (RINAUDO, 2006). Devido a sua composição, a quitosana apresenta propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que a tornam apropriada para um grande número de aplicações em produtos médicos e farmacêuticos. Além do mais sua composição permite a formação de géis, filmes e fibras, possibilitando a utilização da quitosana na preparação de membranas (BERGER, *et al.*, 2004).

Membranas de quitosana pura ou misturadas com outras substâncias são utilizadas com sucesso na produção de curativos, no tratamento de queimaduras como pele artificial, promovendo uma cicatrização rápida do tecido, diminuindo os riscos de infecção da região afetada (MACÊDO, 2013; VASCONCELOS, 2001).

3. Metodologia

Este estudo prospectivo ocorreu com a pesquisa realizada dos pedidos de patentes na *European Patent Office (EPO)- Espacenet*, na *United States Patent and Trademark Office (USPTO)* e no banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) do Brasil. A pesquisa foi realizada em maio de 2016, utilizando palavras chave e termos conjugados em português e inglês referente à temática do estudo. A pesquisa dos artigos foi realizada na base de artigos da *ScienceDirect is Elsevier's* e *Web of Science*. Os termos foram pesquisados nos títulos e/ou resumos nos bancos de patentes e resumos. O Fluxograma 1 demonstra um resumo da metodologia utilizada.

Fluxograma 1 – Metodologia de pesquisa utilizada



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

4. Resultados e Discussão

As palavras-chave e termos conjugados utilizados na pesquisa da base de artigos da *ScienceDirect is Elsevier's* e nas bases de patentes (INPI, USPTO, EPO) estão representados nas tabelas abaixo com o número de patentes e artigos encontrados.

Com a análise da Tabela 1 observa-se que o número de patentes relacionadas à palavra **quitosana** é significativamente alto, com destaque a base *European Patent Office* (EPO). No entanto na base de dados nacional INPI observa-se que a quantidade de patentes é ainda muito baixa. Associando a palavra **quitosana** à palavra **membrana** o índice de patentes cai drasticamente nas três bases de patentes utilizadas. Este fenômeno piora ao conjugar os termos **quitosana e biomaterial**. Ainda na Tabela 1, observou-se que o **líquido da castanha de caju**, outro termo de interesse para este levantamento, apresentou quantidade de patente muito inferior em comparação a palavra **quitosana**, mesmo se tratando da base de dados européia. Isto demonstra o quanto esta matéria prima é inovadora podendo gerar ainda muitas patentes no futuro.

Pesquisou-se também os termos conjugados **biomaterial e líquido da castanha de caju, membrana com líquido da castanha de caju, membrana de quitosana com líquido da castanha de caju** e como demonstra a Tabela 1 não foi encontrada nenhuma patente relacionada a esses termos conjugados. Não foi encontrada nenhuma patente, em qualquer área de aplicação, que associasse os termos **quitosana e líquido da castanha de caju**.

Tabela 1 – Número de patentes encontradas nas bases INPI, USPTO, EPO

Palavras- chave e termos conjugados	Total de patentes		
	INPI	USPTO	EPO
Líquido da castanha de caju/ <i>cashew nut shell liquid</i>	24	37	366
Quitosana/ <i>chitosan</i>	146	942	7238
Biomaterial e quitosana/ <i>Biomaterial and chitosan</i>	8	18	105
Membranas de quitosana/ <i>chitosan membrane</i>	18	30	946
Biomaterial e líquido da castanha de caju/ <i>biomaterial and cashew nut shell liquid</i>	0	0	0
Membranas com líquido da castanha de caju/ <i>membrane with cashew nut shell liquid.</i>	0	0	0
Membranas de quitosana com líquido da castanha de caju/ <i>membranes chitosan with cashew nut shell liquid</i>	0	0	0
Quitosana e líquido da castanha de caju/ <i>chitosan and cashew nut shell liquid.</i>	0	0	0

Fonte: Pesquisa de campo (2016)

Com a análise da Tabela 2 foi observado que os resultados não são divergentes se relacionados à tabela 1, pois a palavra **quitosana** apresentou um grande número de artigos publicados nas bases de artigo utilizadas para este levantamento. Observou-se também um decaimento no número de publicações quando foram pesquisados os termos conjugados **biomaterial e quitosana; membrana de quitosana**.

A quantidade de artigos encontrados referente ao termo **líquido da castanha de caju** também não foi muito significativa em comparação com palavra **quitosana**, o que ratifica a inovação científica do LCC.

A busca por artigos nas bases de dados *Science Direct* e *Web of Science* utilizando os quatro últimos termos apresentados da tabela 2, demonstrou não existir, até a data do levantamento deste estudo, nenhuma pesquisa científica que os relaciona, exceto o termo **membrana com líquido da castanha de caju**.

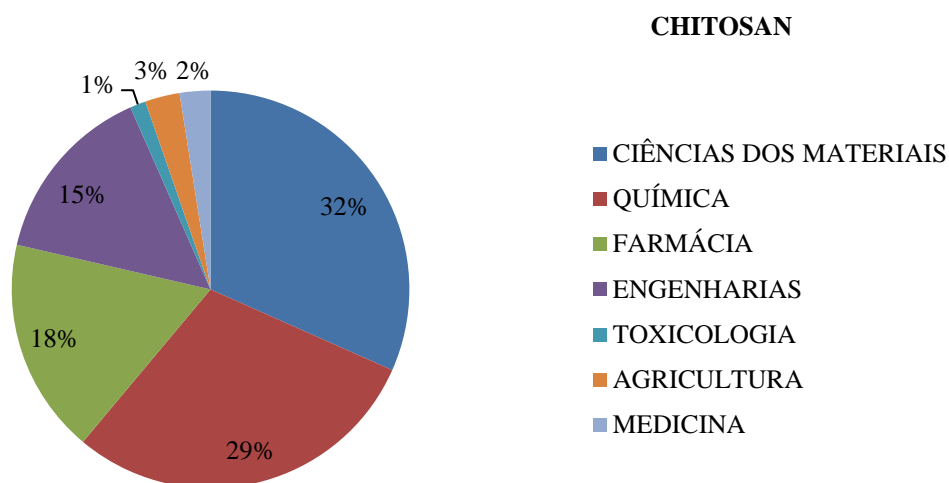
Tabela 2 – Número de artigos publicados na base *Science Direct is Elsevier's* e *Web of Science*

Palavras- chave e termos conjugados	<i>Science Direct is Elsevier's</i>	<i>Web of Science</i>
<i>Cashew nut shell liquid</i>	115	249
<i>Chitosan</i>	13.394	45.729
<i>Biomaterial and chitosan</i>	580	88
<i>Chitosan membrane</i>	1.384	1.618
<i>Biomaterial and cashew nut shell liquid</i>	0	0
<i>Membrane with cashew nut shell liquid</i>	2	0
<i>Membrane chitosan with cashew nut shell liquid</i>	0	0
<i>Chitosan and cashew nut shell liquid</i>	0	0

Fonte: Pesquisa de campo (2016)

A Figura 1 apresenta um demonstrativo das diversas áreas de publicação de artigos sobre a palavra-chave **chitosan**. As áreas de **ciências dos materiais e química** foram as que detiveram maior índice de publicações. Logo após, destacam-se as áreas de **farmácia e engenharias**.

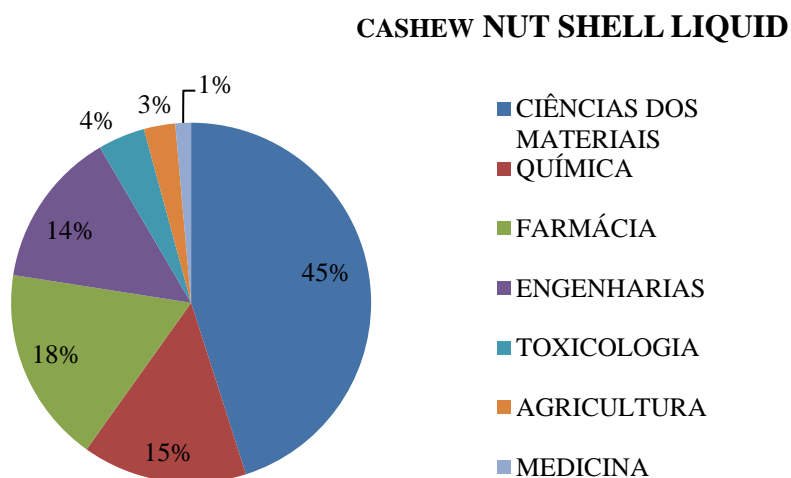
Figura 1 – Áreas de publicação sobre a quitosana



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

Em se tratando de artigos publicados relacionados ao termo *cashew nut shell liquid*, foi observado que a área **ciências dos materiais** foi a que obteve maior porcentagem de publicações como demonstra a Figura 2.

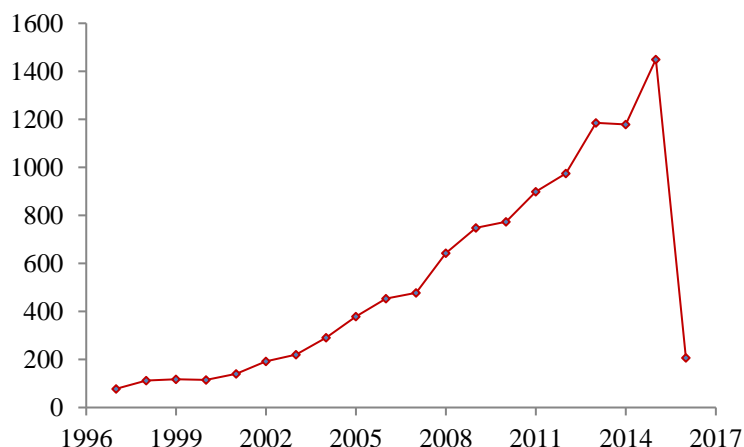
Figura 2 – Áreas de publicação sobre LCC



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

Ao analisar a Figura 3, foi observado que as publicações que envolvem a palavra *chitosan* teve crescimento anual constante. O ano de 2015 foi o período em que mais houve publicações sobre a quitosana, em torno de 1400 artigos. Isso demonstra o crescente interesse da comunidade científica por esta matéria prima, não só aplicando-a como biomaterial, mas também em vários outros ramos tecnológicos.

Figura 3 – Artigos publicados por ano sobre a quitosana



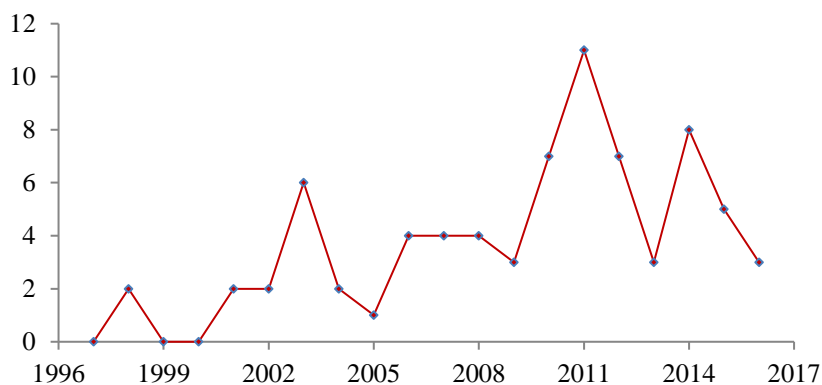
Fonte: Pesquisa de campo (2016)

Esse interesse crescente é justificado pelas propriedades atrativas da quitosana, como: biodegradabilidade, biocompatibilidade, polissacarídeo natural abundante, visto que é um produto reaproveitado da indústria pesqueira. Além disso, esse polissacarídeo possui propriedades biológicas excelentes, tais como: atividade antimicrobiana, efeito coagulante, efeito analgésico, aceleração do processo de cicatrização, tratamento para osteoartrite, efeito hipocolesterolêmico e hipolipidêmico e redução de peso (SILVA, 2006).

A busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis faz do LCC um polímero com futuro promissor. Sua principal aplicação é na produção de derivados poliméricos e resinas, considerando seu potencial como possível substituto aos derivados do petróleo. Além disso, é um recurso natural rico em compostos fenólicos e de acordo com a literatura as moléculas mais utilizadas como antioxidantes são ricas em fenóis. No entanto, o processo de separação dos constituintes do LCC em larga escala ainda é a grande questão para a sua aplicação industrial (MAZZETTO, 2009).

Diante do exposto e com análise da Figura 4 o LCC vem paulatinamente, mesmo que de forma irregular, despertando interesse científico. O ano de 2011 foi o período que houve mais publicações de artigos relacionados com o LCC com aplicação em diversas áreas.

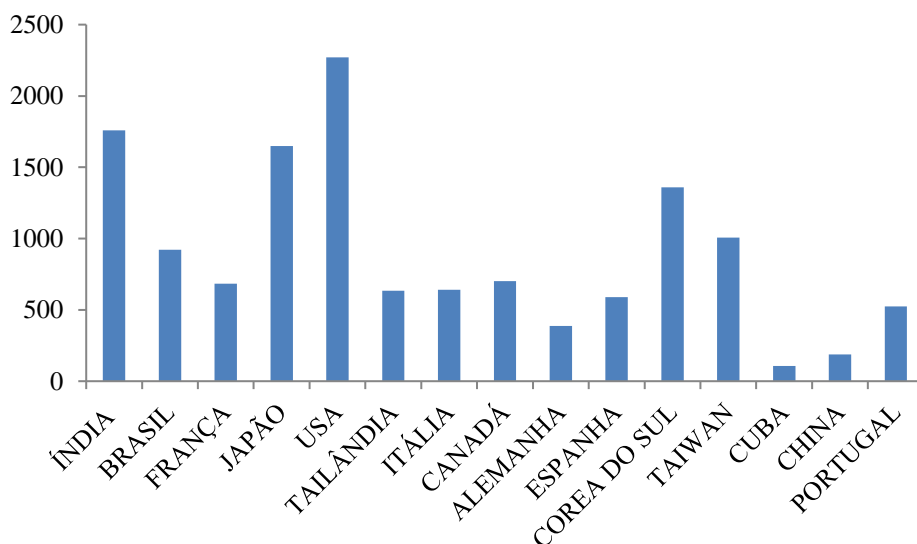
Figura 4 – Artigos publicados por ano sobre o LCC



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

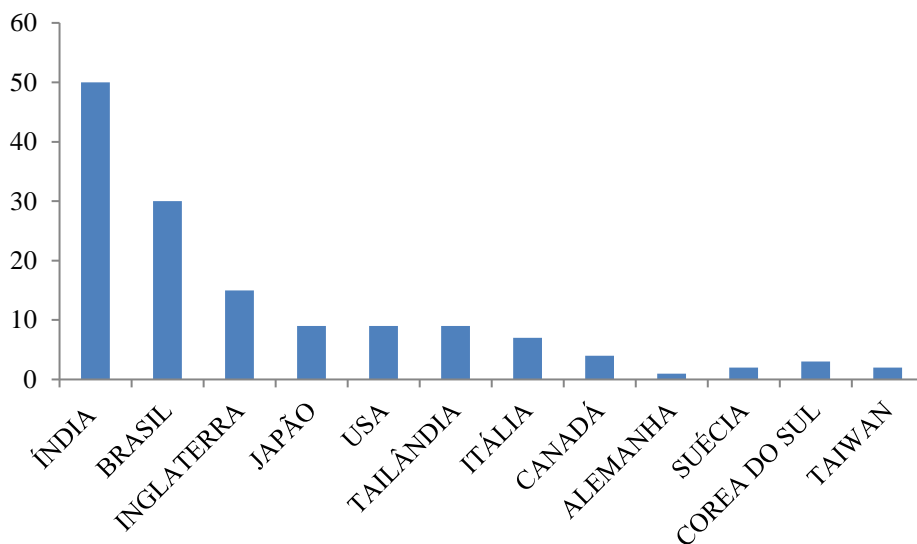
Os Estados Unidos é o país pioneiro em publicações sobre a quitosana, seguido pela Índia e Japão (Figura 5). O Brasil apesar de possuir uma costa litorânea extensa, em torno de 7.408 Km, ainda é o 6º país no *ranking* de publicações. Contudo em se tratando do LCC (Figura 6) o Brasil ocupa o 2º lugar no *ranking* dos países que publicaram artigos.

Figura 5 – Países que publicaram sobre a quitosana



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

Figura 6 – Países que publicaram artigos sobre o LCC



Fonte: Pesquisa de campo (2016)

A procura por fontes renováveis alternativas à petroquímica é um sério problema mundial. A alteração da matriz energética pela utilização de fontes renováveis representa um grande avanço para a economia e o meio ambiente. De acordo com o Balanço Energético Nacional (BNE) 2015, ano referência 2014, as fontes renováveis foram responsáveis por 39,4% da oferta energética no Brasil. Em 2014, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais

elevadas do mundo. Assim a comunidade científica brasileira visualiza no LCC mais uma alternativa renovável em nosso país, na substituição (ou diminuição) do uso dos derivados do petróleo, justificando o crescente interesse pelos pesquisadores brasileiros (MAZZETTO, 2009).

5. Conclusões

A utilização do LCC como matéria-prima para a produção de biomateriais é algo inovador, bem como a sua incorporação à membranas de quitosana para a produção de biomateriais, tema de interesse deste trabalho.

No Brasil o LCC apresenta a vantagem de ser adquirido facilmente na região Nordeste do país, onde o cajueiro adapta-se com facilidade. Já a quitosana é um exemplo de matéria-prima abundante na natureza. Ambos são de baixo custo, agregando à produção de membranas de quitosana com LCC um excelente fator econômico.

6. Perspectivas

Apesar de já existir na indústria biomédica vários materiais curativos, há sempre a necessidade de elaborar novos biomateriais para atender a necessidade do mercado. Os polímeros são amplamente utilizados na fabricação de biomateriais, aumentando e melhorando a qualidade de vida de milhões de pessoas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo financiamento de bolsa, ao CNPQ-SETEC pelo edital, ao IFPI pelo apoio do programa PROAGRUPAR e a EUROCAJU pela doação do LCC.

Referências

Balanço energético nacional 2015 (BNE): <http://www.mme.gov.br/documents>. Acesso em dezembro/2015.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 2004.

KATHALEWAR, M.; SABNIS, A.; MELO, D. Polyurethane coatings prepared from CNSL based polyols: Synthesis, characterization and properties. **Progress in Organic Coatings**, Volume 77, 2014.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA R.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, P. V. S.; RAO, A. S. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid, **J. Agric. Food Chem.**, vol. 50, 4705–4708 2002.

MACÊDO, M. O. C. Efeito do tratamento por plasma na proliferação de fibroblastos e esterilização de membranas de quitosana. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MACÊDO, M. O. C. Modificação de membranas de quitosana por plasma para uso biológico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, **Química Nova**, vol.32 nº.3, São Paulo, 2009.

PARAMASHIVAPPA, R.; KUMAR, P. P.; VITHAYATHIL, P. J.; MALLYA, A. S. R. V. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (anacardium occidentale l.) nut shell liquid. *J. Agric. Food Chem.* 2001.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress Polymer Science.* 2006.

SANJEEVA, S. K.; PINTO, M. P.; NARAYANAN, M. M.; KINI, G. M.; NAIR, C. B.; SUBBARAO, P.V.; PULLELA, P. K.; RAMAMOORTHY, S.; BARROW, C. J. Distilled technical cashew nut shell liquid (DT-CNSL) as an effective biofuel and additive to stabilize triglyceride biofuels in diesel. **Renewable Energy**, Volume 71, 2014.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Quím. Nova*, 2006.

VASCONCELOS, C.L., et. al. Electrolyte diffusion in a chitosan membranes. **Polym. Int.**, v.50, p. 309-312, 2001.

Recebido em: 04/07/2016

Aprovado em: 04/04/2020