



ERANILDO ARAÚJO BRANDAO FILHO

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ALGINATO E
MESOCARPO DE COCO BABAÇU COM ADIÇÃO DE
FIBRAS DE SISAL E LÃ DE ALGODÃO: ESTUDO DE
DIFERENTES VARIÁVEIS**

ERANILDO ARAÚJO BRANDÃO FILHO

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ALGINATO E
MESOCARPO DE COCO BABAÇU COM ADIÇÃO DE
FIBRAS DE SISAL E LÃ DE ALGODÃO: ESTUDO DE
DIFERENTES VARIÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Audirene Amorim Santana

São Luís
2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Brandão Filho, Eranildo Araújo.

Produção de membranas de alginato e mesocarpo de coco babaçu com adição de fibras de sisal e lã de algodão: estudo de diferentes variáveis / Eranildo Araújo Brandão Filho. - 2019.

47 f.

Orientador(a): Audirene Amorim Santana.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, 2019.

1. Alginato. 2. Cloreto de cálcio. 3. Glicerol. 4. Membranas biodegradáveis. 5. Mesocarpo de coco babaçu. I. Santana, Audirene Amorim. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. AUDIRENE AMORIM SANTANA
Orientadora – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ROMILDO MARTINS SAMPAIO
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Ms. LOURYVAL COELHO PAIXÃO
BICT/CCET/UFMA

11 de julho de 2019

DEDICATÓRIA

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por acreditar em mim e me ouvir quando mais preciso.

À minha orientadora, Prof^a. Audirene, por todo o apoio, conhecimento e carinho. Muito mais que uma professora, uma grande amiga.

Ao Prof. Romildo, por toda atenção e paciência. Sem dúvida, um dos grandes responsáveis por essa conquista.

Aos meus pais, irmã e tia por acreditarem em mim, pelo apoio e por toda motivação.

A todos os meus amigos, simplesmente por serem os melhores que alguém poderia ter.

Ao amigo e Prof. Ilmar, por todo o conhecimento, paciência e suporte oferecido ao longo do ano.

Aos professores Victor Mouchrek e Rayone Wesly, por terem me recebido de braços abertos, por toda ajuda e conhecimento.

À toda a equipe do LEPEQ, aos técnicos do CCET e aos professores e amigos do Pavilhão Tecnológico.

A todos os professores que me acompanharam ao longo do curso.

À central analítica de química da UFMA pelas análises realizadas.

À todas as demais pessoas que me ajudaram ao longo do curso e não foram citadas, muito obrigado.

*“Being defeated is often a temporary condition.
Giving up is what makes it permanent.”*

Marilyn vos Savant

BRANDÃO, E. A. Membranas de alginato e mesocarpo de coco babaçu com adição de fibras de sisal e lã de algodão. 2019. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Devido a suas propriedades materiais e características específicas, o alginato tem sido bastante utilizado em diversos segmentos, como na área médica, farmacêutica e alimentícia, entre outras. Por sua vez, a farinha do mesocarpo de babaçu tem seu uso voltado para tratamentos hospitalares, além de possuir propriedades anti-inflamatórias e ser utilizada em tratamentos da obesidade. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de membranas de alginato e mesocarpo de coco babaçu (MCB), contendo fios de algodão e fibras de sisal em sua composição, para futuras aplicações direcionadas ao tratamento de queimaduras e infecções dermatológicas. Foram utilizadas duas formulações para duas reticulações, combinando diferentes proporções dos materiais e feita a avaliação das membranas produzidos de acordo com seus teores de umidade, solubilidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A 1ª formulação apresentou resultados mais satisfatórios nos testes de solubilidade e PVA, devido a uma maior quantidade de membranas responderem conforme o esperado na literatura, enquanto a 2ª formulação, nos testes de umidade e espessura. Por sua vez, os resultados para o infravermelho e para o MEV mostraram o comportamento aguardado para membranas com alginato e mesocarpo de coco babaçu.

Palavras-chave: Membranas biodegradáveis. Mesocarpo de coco do babaçu. Alginato. Glicerol. Cloreto de cálcio.

BRANDÃO, E. A. Membranes of alginate and babassu coconut mesocarp with addition of sisal fibers and cotton wool. 47 f. Undergraduate final work (Chemical Engineering) – Exact Sciences and Technology Center of Federal University of Maranhão, São Luís, 2019

ABSTRACT

Due to its material properties and specific features, the alginate has been used in several segments, with medical applications, pharmaceuticals, food, among others. On the other hand, the babassu mesocarp flour has presented several applications in hospital treatments, besides possessing anti-inflammatory properties and to being used in obesity treatments. The objective of this work was the development of alginate and babassu coconut mesocarp (BCM) membranes, containing cotton yarns and sisal fibers in their composition for future applications directed to the treatment of burns and skin infections. Two formulations for two crosslinking systems were utilized, combining different proportions of materials and evaluating the membranes produced according to their moisture content, solubility, thickness, water vapor permeability, mechanical properties, infrared and scanning electron microscopy. The results showed a direct correlation between the composition of the membrane and each physical property, providing membranes with unique mechanical characteristics. The 1st formulation responded better to the solubility and WVTR tests, due to a larger number of membranes responding as expected in the literature while in the 2nd formulation the results were more satisfactory for moisture and thickness tests. The results for the infrared and SEM showed the expected behavior in the literature for alginate and mesocarp membranes of babassu coconut.

Keywords: Biodegradable membranes. Babassu coconut mesocarp. Alginate. Glycerol. Calcium chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Partes do coco babaçu	05
Figura 2 – Etapas da obtenção do mesocarpo do coco babaçu.....	06
Figura 3 – Composição do alginato	08
Figura 4 – Telas confeccionadas com fibras de algodão e sisal	17
Figura 5 – Dissolução do alginato, MCB e glicerol	18
Figura 6 – Espessura sendo controlada por meio da pesagem da membrana.....	18
Figura 7 – Membranas sendo secadas em estufa.....	19
Figura 8 – Codificação e armazenamento das membranas.....	19
Figura 9 – Membranas sofrendo 2ª reticulação	20
Figura 10 – Membranas sendo secadas no túnel de vento.....	20
Figura 11 – Resultados do infravermelho obtidos para as membranas da 1ª reticulação.....	32
Figura 12 – Resultados do infravermelho obtidos para as membranas da 2ª reticulação.....	32
Figura 13 – Resultados do MEV para a 1ª reticulação e 1ª formulação (fibras de algodão)...	33
Figura 14 – Resultados do MEV para a 1ª reticulação e 1ª formulação (fibras de sisal)	34
Figura 15 – Resultados do MEV para a 1ª reticulação e 2ª formulação (fibras de algodão)...	34
Figura 16 – Resultados do MEV para a 1ª reticulação e 2ª formulação (fibras de sisal)	35
Figura 17 – Resultados do MEV para a 2ª reticulação e 1ª formulação (fibras de algodão)...	35
Figura 18 – Resultados do MEV para a 2ª reticulação e 1ª formulação (fibras de sisal)	36
Figura 19 – Resultados do MEV para a 2ª reticulação e 2ª formulação (fibras de algodão)...	36
Figura 20 – Resultados do MEV para a 2ª reticulação e 2ª formulação (fibras de sisal)	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações para a elaboração das membranas	17
Tabela 2 – ANOVA para a resposta conteúdo de umidade das membranas na 1 ^a reticulação.....	24
Tabela 3 – ANOVA para a resposta conteúdo de umidade das membranas na 2 ^a reticulação.....	24
Tabela 4 – Resultados experimentais para a resposta conteúdo de umidade das membranas na 1 ^a e 2 ^a reticulação	25
Tabela 5 – ANOVA para a resposta conteúdo de solubilidade das membranas na 1 ^a reticulação.....	26
Tabela 6 – ANOVA para a resposta conteúdo de solubilidade das membranas na 2 ^a reticulação.....	26
Tabela 7 – Resultados experimentais para a resposta conteúdo de solubilidade das membranas na 1 ^a e 2 ^a reticulação	27
Tabela 8 – ANOVA para a resposta conteúdo de espessura das membranas na 1 ^a reticulação.....	28
Tabela 9 – ANOVA para a resposta conteúdo de espessura das membranas na 2 ^a reticulação.....	28
Tabela 10 – Resultados experimentais para a resposta conteúdo de espessura das membranas na 1 ^a e 2 ^a reticulação	29
Tabela 11 – ANOVA para a resposta conteúdo de PVA das membranas na 1 ^a reticulação.....	29
Tabela 12 – ANOVA para a resposta conteúdo de PVA das membranas na 2 ^a reticulação.....	30
Tabela 13 – Resultados experimentais para a resposta conteúdo de PVA das membranas na 1 ^a e 2 ^a reticulação	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing and Materials
IR	Infravermelho
MCB	Mesocarpo de Coco Babaçu
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
UR	Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura (°C)
°C	Grau Celcius
ω	Fração de massa de umidade nas membranas (%)
m_i	Massa inicial do material (g)
m_f	Massa final do material seco (g)
S	Solubilidade (%)
PVA	Permeabilidade ao vapor de água da membrana [(g.mm)/(m ² .dia.kPa)]
δ	Espessura da membrana (mm)
Ae	Área da superfície exposta na membrana (m ²)
ΔP_ω	Diferença de pressão parcial através da membrana (kPa)
UR	Umidade relativa do recipiente
G	Coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais do gráfico massa vs tempo
n	Número de réplicas do tratamento (nível)
q_α	Valor tabelado referente a Tabela do Teste de Tukey
QMErro	Quadrado médio do erro

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	V
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
	SUMÁRIO.....	xii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivo geral.....	03
2.2	Objetivo específico.....	03
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1	O coco babaçu.....	04
3.2	Preparação das membranas.....	07
3.3	Matérias primas utilizadas.....	08
3.3.1	Alginato.....	08
3.3.2	Agente plastificante.....	10
3.4	Caracterização das membranas.....	11
3.4.1	Espessura.....	11
3.4.2	Solubilidade em água.....	12
3.4.3	Aspecto visual.....	12
3.4.4	PVA.....	13
3.4.5	Grau de intumescimento.....	14
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	16
4.1	Materiais utilizados.....	16
4.2	Local da pesquisa.....	16

4.3	Equipamentos utilizados.....	16
4.4	Procedimentos eperimentais.....	16
4.4.1	Preparo da matéria prima.....	16
4.4.2	Elaboração das membranas.....	16
4.5	Caracterização das membranas.....	20
4.5.1	Aspecto visual.....	21
4.5.2	Umidade.....	21
4.5.3	Solubilidade em água.....	21
4.5.4	Espessura.....	22
4.5.5	PVA.....	22
4.5.6	Infravermelho.....	22
4.5.7	Microestrutura.....	23
4.6	Análise estatística.....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1	Umidade.....	24
5.2	Solubilidade em água.....	25
5.3	Espessura.....	27
5.4	PVA.....	29
5.5	Infravermelho.....	31
5.6	Microestrutura.....	32
6	CONCLUSÃO.....	38
7	SUGESTÕES.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Atualmente vários tipos de curativos e substitutos temporários de pele são desenvolvidos com base em uma gama diversa de materiais com o intuito de melhorar as condições de tratamento de pacientes com queimaduras. A classificação destes substitutos temporários varia de acordo com sua origem e sua função, os quais podem ter origem biológica, sintética ou ainda biosintética (ORÉFICE et al., 2012).

Dentre os polímeros com potencial uso como substituto cutâneo, pode-se destacar o alginato. Este é um componente da parede celular das algas, composto de subunidades L-guluronato e D-manuronato dispostas aleatoriamente. Quando dissolvida em água quente e seguidamente arrefecida, o alginato toma uma consistência gelatinosa, cuja propriedade tem sido usada em diversos segmentos alimentícios e farmacêuticos (RHIM 2004; BLAINE 1947; ABBAH et al., 2012).

Em função de suas características, o alginato é utilizado como espessante, estabilizante de emulsões e de espuma, agente de encapsulação, agente de gelificação, agente de formação de filmes poliméricos e de fibras sintéticas, entre tantas outras possibilidades (MCHUGH 1987; GARCIA-CRUZ et al., 2012). Suas propriedades materiais, versatilidade e biocompatibilidade, boa biodegradação e baixa toxicidade (NICHOLAS et al., 2016), foram responsáveis pela utilização do alginato em aplicações médicas, incluindo a terapia regenerativa.

O babaçu, por sua vez, é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Atualmente, no Brasil, encontram-se vastos babaçuais espalhados ao sul da Bacia Amazônica. Entretanto, são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus (CARRAZZA et al., 2012). O babaçu tem 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderiam ser economicamente viáveis, contudo, seu potencial continua inexplorado, devido a falta de escala e estrutura produtiva (SANTANA et al., 2013).

Melo et al. (2007) apontaram que a farinha do mesocarpo do babaçu possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas, sendo também rica em fibras, sais minerais, vitaminas e amido. A mesma é indicada para substituir parte da farinha de trigo na alimentação, como forma de acrescentar nutrientes e combater possíveis doenças, sendo também usada no tratamento da obesidade.

Assim, tendo em vista as diversas potencialidades, busca-se, atualmente, o desenvolvimento tecnológico de novos produtos a partir do mesocarpo do babaçu. Para isto,

determinados estudos preliminares assumem grande importância. Do mesocarpo é obtida uma farinha amplamente comercializada e utilizada pela população como alimento e como medicamento. Dados etnobotânicos indicam que essa farinha pode ser utilizada no tratamento de feridas crônicas, úlceras gástricas, úlceras duodenais, inflamações diversas, tumores e obesidade entre outras doenças (BARROQUEIRO et al., 2001; CARVALHO FILHO, 2003).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver membranas de alginato e mesocarpo de coco babaçu (MCB) contendo fios de algodão/lã e fibras de sisal.

2.1 Objetivos específicos

- ❖ Definir as concentrações adequadas de alginato e mesocarpo de coco babaçu (MCB) através de testes preliminares;
- ❖ Elaborar membranas de alginato e MCB contendo fios de lã/algodão e fios de sisal;
- ❖ Caracterizar as membranas através de análises de umidade, permeabilidade ao vapor d'água (PVA), espessura, solubilidade em água, infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O coco babaçu

A ocorrência do babaçu em diversos estados brasileiros é justificada pela tolerância a climas com temperaturas elevadas e constantes e precipitações pluviométricas acima de 1.000 mm anuais, condições verificadas, especialmente, nas regiões de cerrado, cocais e baixadas. O babaçu é uma planta de pleno sol, com um comportamento de invasora, após os desmatamentos de matas naturais. As matas da região ao longo do rio Itapecuru foram desmatadas no século XVIII, servindo as terras para a produção de algodão (BARBOSA, 2007).

Os babaçuais ocupam entre 18 e 20 milhões de hectares do território brasileiro, sendo a metade dessa área concentrada no estado do Maranhão (CARRAZZA et al., 2012). O babaçu, dependendo da região, pode ser popularmente conhecido como coco-palmeira, coco-de-macaco, coco-pindoba, baguaçu, dentre outros. A palmeira de babaçu pode medir entre 10-30 metros de altura, com o caule entre 20-50 cm de diâmetro. Alcança a produção plena após 15 anos, mas começa a frutificar a partir do oitavo ano. Cada palmeira pode ter entre 3 e 5 cachos, e cada cacho pode produzir de 300 a 500 cocos (CARRAZZA et al., 2012).

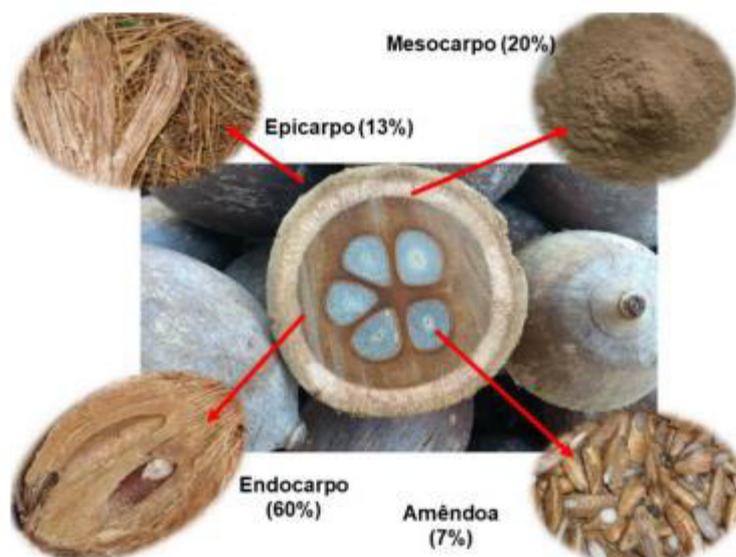
Essa palmeira pertencente à família *Arecaceae* e o gênero *Orbignya* e possui cerca de 20 espécies distribuídas nas Américas do Norte, Central e do Sul. Os botânicos classificam o babaçu genericamente como *Orbignya oleífera*, mas pode ser conhecida também como *Orbignya speciosa*, *Orbignya mariana* ou *Orbignya phalerata*. No Brasil, o uso do babaçu é bastante difundido na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga, onde ocorre espontaneamente, principalmente nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí (PINTO, 2010).

O fruto do babaçu é constituído por quatro partes: epicarpo (casca), mesocarpo (entrecasca), endocarpo (parte lenhosa) e amêndoa (oleaginosa) (Figura 1). Dentre essas partes, a amêndoa se destaca com maior valor comercial devido a extração de óleo utilizado na indústria alimentícia, cosméticos e biodiesel. As demais partes são considerados subprodutos da extração e geralmente são utilizados na obtenção de carvão. No entanto, o epicarpo, por ser fibroso, tem uso em estofados de carros, adubo orgânico ou para queima direta em fornos. O endocarpo é utilizado como combustível, substituindo a lenha ou ainda como peças artesanais. O mesocarpo é uma farinha amilácea utilizada na alimentação humana (PINTO, 2010).

A farinha do mesocarpo de babaçu é largamente utilizada na medicina popular com indicações no tratamento de diversas doenças, além do uso como suplemento alimentar. Ensaios experimentais com extrato de mesocarpo já evidenciaram ação cicatrizante (BATISTA et al., 2006) e antitrombótica (AZEVEDO et al., 2007). Tendo em vista essas diversas

potencialidades, busca-se, atualmente, o desenvolvimento tecnológico de novos produtos a partir do mesocarpo do babaçu, para isto, determinados estudos preliminares assumem grande importância.

Figura 1 – Partes do coco babaçu



Fonte: LEAL (2017).

O mesocarpo do coco de babaçu é a substância colhida entre o epicarpo e o endocarpo sendo quimicamente formado de compostos ricos em glicerina, ácido fosfórico e colina. A presença de taninos é responsável pela cor acastanhada do pó de mesocarpo, cujo conteúdo de amido e fibras são 50% e 10% (p / p), respectivamente (ALMEIDA et al., 2011).

Ensaio fitoquímico com amostras comerciais de farinha do mesocarpo de babaçu evidenciaram a predominância do esteróide β -sitosterol no extrato hexânico e a presença de taninos no extrato metanólico (GOMES et al., 2011). Também, foi isolado um polissacarídeo presente na farinha, pertencente a classe das glucanas, que apresentou atividade anti-inflamatória e imunomodulatória (SILVA; PARENTE, 2001). Estes estudos induzem a existências de vários compostos bioativos presentes na farinha de babaçu, justificando seu uso popular com finalidades terapêuticas.

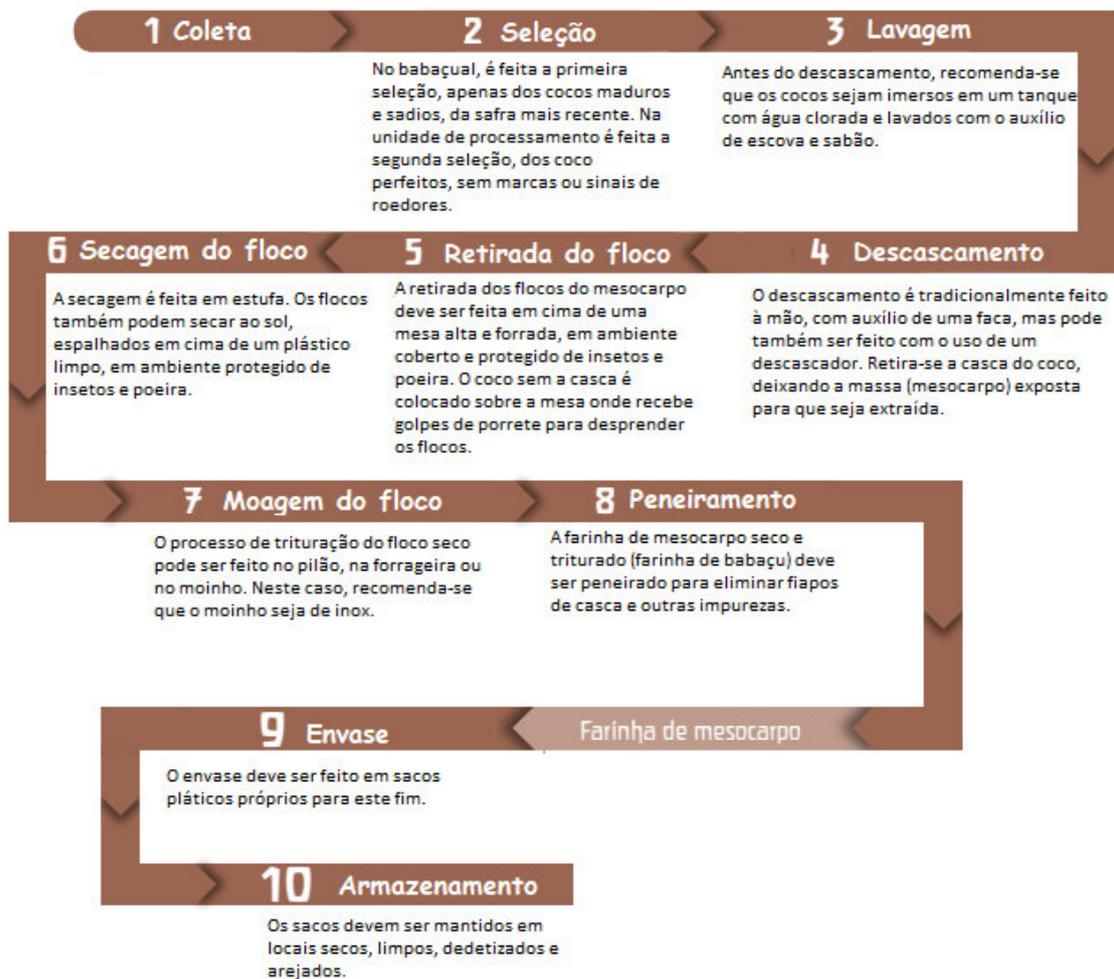
A farinha de mesocarpo de babaçu é rica em antocianinas, taninos e polissacarídeos, classes de substâncias com propriedades farmacológicas (ARRUDA et al., 2012). De acordo com estes mesmos autores, os taninos geralmente são empregados no tratamento de diarreia, hipertensão arterial, reumatismo, hemorragias, entre outros. As antocianinas que formam grupos de pigmentos naturais geralmente apresentam-se na forma mais estável quando ligadas

à heterosídeos, sendo os açúcares mais frequentes, glicose, galactose, ramnose, arabinose e xilose.

O babaçu é também usado como vermífugo, como fungicida, como agente antitumoral, como regulador do apetite e inibidor da formação de celulite. A porção amilácea, obtida do mesocarpo, é popularmente usada, principalmente no nordeste brasileiro, como alimento sob a forma de farinha na preparação de mingaus para crianças (SILVA et al., 1996).

A farinha é obtida a partir da secagem e trituração do mesocarpo. O mesocarpo transformado em pó é peneirado, umedecido e finalmente torrado em fogo alto (BALICK, 1988). Para a obtenção das características desejadas e a confiabilidade de uma matéria-prima é necessária a garantia de qualidade através de parâmetros como a determinação de critérios para se alcançar as propriedades esperadas. (OLIVEIRA et al., 2005). Na Figura 2 está demonstrado um fluxograma das etapas da obtenção da farinha do coco de babaçu e o tratamento efetuado ao longo do processo:

Figura 2 – Etapas da obtenção do mesocarpo do coco babaçu



Não há dúvidas quanto à abundância e potencial produtivo do recurso dos babaçuais. No entanto, a quantidade de recurso não deve ser interpretada como eixo central e responsável único pelos investimentos na região, mas sim o seu manejo adequado com as preocupações centradas nas vertentes sociais, ambientais e econômicas com sólida base tecnológica (SANTOS, 2003).

Diante do exposto, o presente trabalho dá destaque ao mesocarpo de babaçu visando agregar valor a este subproduto que é objeto de estudo em várias pesquisas, principalmente, na exploração de suas propriedades farmacológicas. No entanto, existe uma carência de estudos que visam o aproveitamento do alto teor de amido na elaboração de membranas. As membranas podem funcionar como veículo de transporte de compostos bioativos, sobretudo nos setores biomédicos e farmacêuticos, mas também podem servir como embalagens ativas para revestimento de alimentos. A exemplo disto, a incorporação do ácido tânico em membranas de amido conferiu propriedades antioxidante e antimicrobiana à matriz polimérica, advinda do ácido tânico incorporado (PYLA et al., 2010).

3.2 Preparação das membranas

O processo para a formação de membranas engloba ligações inter e intramoleculares ou a reticulação de cadeias poliméricas com a formação de uma rede tridimensional semirrígida que retém e imobiliza o solvente. Assim, o grau de coesão entre as moléculas depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura de processamento e da presença e do tipo de aditivos como os plastificantes e agentes reticulantes (GUILBERT et al., 1996).

Para a preparação de membranas e coberturas, as principais biomoléculas utilizadas podem ser classificadas em três categorias: os polissacarídeos e seus derivados (alginatos, pectinas, quitosanas e amidos), as proteínas (glúten, gelatina e zeína) e os lipídeos (ceras, ácidos graxos e resinas) (ANDRADE et al., 2008; KESTER; FENNEMA, 1986). Outros aditivos, como plastificantes, reguladores de pH e agentes reticulantes, são geralmente combinados com os biopolímeros para modificar as propriedades físicas e a funcionalidade (HAN; GENNADIOS, 2005).

São diversas as técnicas que podem ser usadas na produção de membranas, porém sua aplicação deve levar em conta o tipo de polímero empregado. Para o preparo de membranas hidrocoloidais, técnicas como a extrusão, a laminação e o *casting* são largamente empregadas. Nas membranas preparadas por *casting* as moléculas poliméricas são solubilizadas geralmente em água, etanol ou ácido acético originando uma solução filmogênica. Aditivos como plastificantes, reticulantes e agentes antimicrobianos podem ser incorporados a esta solução, a

qual é vertida em um molde e seca em condições controladas de temperatura e umidade relativa (THARANATHAN, 2003; LACROIX; TIEN, 2005; MÜLLER et al., 2008).

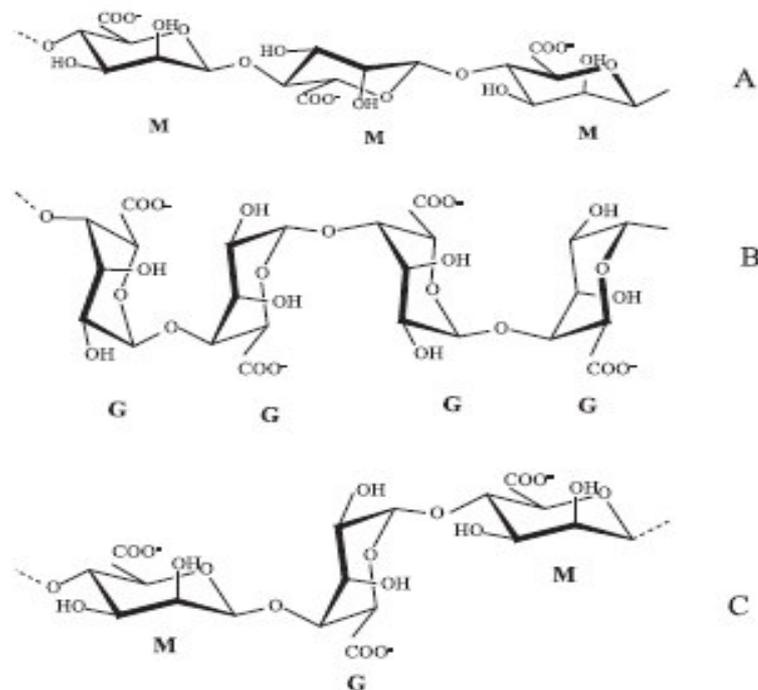
3.3 Matérias primas utilizadas

3.3.1 Alginato

O alginato é um carboidrato coloidal hidrofílico extraído de diversas espécies de algas pardas (Phaeophyceae) com soluções diluídas de álcalis. Alginatos também podem ser obtidos por fermentação utilizando bactérias como *Pseudomonas* e *Azotobacter*, sendo distintos do ácido algínico presente nas algas por ser mais acetilado (GARCIA-CRUZ et al., 2008).

Em termos moleculares, o alginato é um copolímero linear composto de resíduos do ácido β -D-manurônico (G) e do ácido α -D-manurônico (M) unidos por ligações glicosídicas do tipo (1-4) e distribuídos em diferentes proporções ao longo da cadeia (MOGOSANU; GRUMEZESCU, 2014; LIAKOS et al., 2014; ROSA et al., 2018). Estes monômeros podem ser organizados em cadeias consecutivas de resíduos G, de resíduos M, ou cadeias com resíduos alternados de M e G, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura dos blocos homopoliméricos M- e G- e dos blocos heteropoliméricos MG, que constituem a molécula de alginato. Sequência (A) M-M, (B) G-G e (C) M-G-M.



Fonte: GARCIA-CRUZ et al. (2008).

O processo industrial para obtenção do ácido algínico e de seus sais envolve uma prévia lavagem das algas em meio ácido para remover materiais solúveis. Em seguida é realizado o processo de extração, em meio alcalino, sendo empregado carbonato de sódio. O sal misto de sódio-potássio-amônio do ácido algínico originado na extração é solubilizado e separado dos resíduos das algas por filtração. Ao meio reacional é então adicionado cloreto de sódio ou cálcio originando fibras de alginato que se precipitam. Após várias etapas de purificação, o sal de alginato está pronto para ser comercializado (OAKENFULL, 1987; RINAUDO, 2008).

O alginato apresenta a capacidade de formar géis fortes e insolúveis quando tratado com diversos cátions polivalentes, sendo que o cloreto de cálcio é considerado o agente reticulante mais efetivo (ALLEN et al., 1963). O processo de gelificação do alginato baseia-se na sua afinidade por certos íons e na habilidade de se ligar seletivamente e cooperativamente a estes íons (DRAGET et al., 1997).

Uma das mais importantes propriedades dos alginatos, responsável por grande número de aplicações, é a sua capacidade de formação de géis termoestáveis na presença de cátions divalentes, principalmente o cálcio (ANDRADE et al., 2008). De acordo com Bierhalz et al. (2014) as diferentes fontes de alginato e as variações em sua estrutura influenciam uma das principais características desse polissacarídeo: a capacidade de formar géis termoestáveis na presença de íons divalentes. Por outro lado, alginatos em que há maior presença de blocos M tendem a formar géis flexíveis, porém pouco resistentes.

Comercialmente, o alginato é encontrado principalmente na forma de sal, como o alginato de sódio, potássio e amônio, e possui inúmeras aplicações nas indústrias de alimentos, bebidas e farmacêutica por suas propriedades coloidais espessantes, emulsificantes, estabilizantes e gelificantes, além de ser biocompatível e não tóxico (ERTESYÁG; VALLA, 1998).

O alginato, que é biodegradável e biocompatível, é um material natural que absorve água e/ou corpo fluido até 20 vezes o seu próprio peso (GARDNER, 2004; LIAKOS et al., 2014). Este gel hidrofílico proporciona um ambiente úmido para cicatrização de feridas, por exemplo (ROSA et al., 2018). No entanto, para utilizar como membranas para curativos, por exemplo, o alginato não possui propriedades adesivas, assim, é necessário utilizar fibras (como de sisal ou lã de algodão) para proteger e fixar a membrana (LEE et al., 2007; GOH et al., 2012; MOGOSANU; GRUMEZESCU, 2014).

Em condições de umidade, o alginato tem a capacidade de inchar, liberando compostos bioativo encapsulado (SACHAN et al., 2009; LIAKOS et al., 2014). O alginato também é o

material de matriz preferido para aplicações de curativos por apresentar propriedades de cicatrização de feridas (KIM et al., 2008; DANTAS et al., 2011; LIAKOS et al., 2014). A literatura relata que os alginatos pode ativar macrófagos humanos e gerar um efeito pró-inflamatório de curar feridas (THOMAS et al., 2000).

3.3.2 Agente plastificante

A formação de uma membrana polimérica envolve forças coesivas que dependem de propriedades como massa molecular, polaridade e estrutura da cadeia e podem resultar em membranas muito quebradiças. No entanto, esta limitação pode ser superada pela adição de um plastificante à formulação, de forma a diminuir as forças intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e melhorando a flexibilidade e o alongamento (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

O plastificante é geralmente uma pequena molécula de baixa volatilidade que, quando adicionado aos materiais poliméricos, altera a sua organização tridimensional, reduz as forças intermoleculares e aumento de volume livre além da mobilidade da cadeia. Essas mudanças na organização molecular são causadas pelos resultados dos plastificante em aumentar a extensibilidade e a flexibilidade da película, enquanto a coesão e a rigidez das membranas são reduzidas (KOKOSZKA et al., 2010).

A escolha do plastificante adequado a ser utilizado na formulação depende principalmente da compatibilidade com o polímero e o solvente. Deve apresentar baixa volatilidade, não-toxicidade e ser miscível de forma a não haver separação de fases durante o processo de secagem. Uma boa compatibilidade, geralmente, é obtida quando o plastificante e o polímero possuem estruturas químicas similares (GUILBERT et al., 1986; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

Os plastificantes comumente utilizados são monossacarídeos, oligossacarídeos (glicose, frutose e sacarose), polióis (glicerol e sorbitol) e lipídios (ácidos graxos e tensoativos). Estas substâncias apresentam moléculas pequenas que podem ser facilmente incorporadas entre as cadeias poliméricas, provocando mudanças na temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, nas propriedades físicas, químicas e mecânicas (MCHUGH; KROCHTA, 1994).

A plastificação de um polímero ocasiona em mudanças nas suas propriedades físico-químicas as quais refletem em suas propriedades mecânicas. O agente plastificante altera a organização molecular da matriz polimérica por meio da diminuição das forças de atração

intermoleculares, as moléculas têm o seu volume livre aumentado e ganham maior mobilidade resultando no abaixamento da temperatura de transição vítrea e no aumento da flexibilidade e do alongamento do material (IRISSIN-MANGATA et al., 2001; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005; LIMA et al., 2007).

Santana (2010) analisou a influência do uso de vários plastificantes como o glicerol, o xilitol, o manitol e misturas de citrato de tributílica e glicerol nas propriedades das membranas de alginato reticuladas com cloreto de cálcio e observou que o glicerol apresenta boa compatibilidade com a matriz deste polímero, originando membranas transparentes e com boas propriedades mecânicas.

3.4 Caracterização das membranas

3.4.1 Espessura

O controle da espessura é um parâmetro de grande importância, uma vez que influencia diretamente outras propriedades funcionais das membranas e é fundamental para a análise da repetibilidade e validação das comparações. No processo de produção de membranas por *casting*, a uniformidade da espessura pode ser obtida pela fixação do volume ou da massa de solução vertida sobre as placas de secagem desde que sejam mantidas as características das formulações e as condições de confecção das membranas (SOBRAL; HABITANTE, 2001).

Dependendo do polissacarídeo, as membranas podem apresentar diferentes espessuras para a mesma quantidade e concentração. As membranas de pectina, por exemplo, tendem a ser mais finas do que as membranas de alginato, pois alcançam um arranjo molecular mais compacto, fato atribuído à menor massa molecular da pectina em relação ao alginato (SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008).

Rhim (2004) preparou membranas de alginato de cálcio reticuladas pela adição do CaCl_2 à solução filmogênica e pela imersão das membranas na solução iônica. As membranas obtidas do último método apresentaram menor espessura, podendo ter ocorrido devido à solubilização do alginato na solução iônica durante a imersão. Os resultados do trabalho também mostraram que a espessura aumentou com o aumento da concentração de cálcio na solução de imersão, indicando que um maior grau de reticulação diminui a solubilização das membranas.

3.4.2 Solubilidade

Membranas com alta solubilidade podem ser interessantes na aplicação de produtos que exigem hidratação prévia ao consumo, como sopas instantâneas, ou como coberturas de sementes agrícolas que necessitem de rápida germinação (BATISTA, 2004).

O alginato e a pectina são polissacarídeos altamente higroscópicos e se desintegram rapidamente em água (SHIH, 1996). A adição de compostos com natureza hidrofóbica como os ácidos graxos seria uma alternativa para superar esta limitação, porém se estes não forem corretamente incorporados à matriz filmogênica, podem facilitar a solubilização pela exposição da matriz do hidrocolóide ou ainda causar danos às propriedades óticas e mecânicas (BATISTA, 2004).

De modo geral, a adição de plastificantes tende a aumentar a solubilidade das membranas. Em membranas reticuladas, entretanto, esse efeito pode ser menos pronunciado. As moléculas de plastificante podem permanecer fortemente ligadas à estrutura reticulada do polímero dificultando, dessa maneira, a sua liberação para a solução (IRISSIN-MANGATA et al., 2001).

Em um estudo que avaliou diferentes condições e temperaturas de secagem de géis de alginato, foi verificado que o processo de secagem em temperaturas de 60°C resultavam em membranas mais finas e com menor elasticidade em relação as membranas secas em temperaturas mais baixas, indicando uma possível perda de glicerol nesta temperatura (SILVA et al., 2010).

Por sua vez, a baixa solubilidade pode ser alcançada pelo processo de reticulação dos polissacarídeos com íons divalentes. As fortes ligações tridimensionais formadas pelo processo de reticulação dificultam a separação das cadeias impedindo a penetração do solvente através da membrana. Zactiti e Kieckbusch (2006) conseguiram reduzir a solubilidade das membranas de alginato para menos de 5%, ao realizar a reticulação com íons cálcio.

3.4.3 Aspecto visual

As propriedades óticas e táteis das membranas são consequências da morfologia, da estrutura química e da massa molar do polímero bem como da formulação e do processo de fabricação empregados. A adição de lipídios, o uso de plastificantes e o grau de reticulação também influem drasticamente nestas propriedades (CHEN, 1995; GUILBERT et al., 1996; SOBRAL; HABITANTE, 2001; BERTUZZI et al., 2007).

3.4.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A transferência de água em materiais poliméricos ocorre através da difusão molecular. Este processo envolve três etapas: a absorção na matriz polimérica, a migração através dos poros formados na cadeia polimérica e posterior dessorção a partir da outra superfície da membrana (KESTER; FENNEMA, 1986).

Essa característica de barreira pode ser analisada pela taxa de permeabilidade ao vapor de água, definida como a taxa de transmissão de vapor de água através de uma membrana de espessura conhecida, por unidade de área, induzida por um gradiente de pressão parcial de vapor d'água entre as superfícies do material (DEBEAUFORT et al., 1998).

Uma das formas de se avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor de água de membranas é através do método gravimétrico, o qual é baseado no aumento de peso de um material higroscópico colocado no interior de uma cápsula impermeável e isolado do meio ambiente pelo material de embalagem, cuja taxa de permeabilidade se deseja conhecer. A cápsula é colocada em um ambiente com umidade relativa e temperatura constante e o ganho de peso da cápsula ao longo do tempo é usado para calcular a taxa de permeabilidade através do material (OLIVEIRA et al., 1996).

Entre os fatores que afetam a permeabilidade ao vapor de água destacam-se a natureza do material permeante, o plastificante, o grau de reticulação, a polaridade e as interações entre as cadeias poliméricas (KESTER; FENNEMA, 1986). Pesquisas realizadas por Guilbert et al. (1986) demonstraram que o aumento da cristalinidade, da densidade ou massa molecular resultava em diminuição da permeabilidade.

A estrutura molecular das matrizes poliméricas também é um parâmetro de grande influência nas propriedades de barreira. Segundo McHugh e Krochta (1994), membranas com baixa permeabilidade são obtidas a partir de matrizes formadas por cadeias poliméricas lineares simples, pois atingem um maior empacotamento. A presença de cadeias laterais na matriz conduz a um aumento nos espaços livres facilitando a difusão do permeante.

Parris et al. (1995) demonstraram que a permeabilidade ao vapor de água em membranas preparadas a partir da pectina, que apresentam cadeias ramificadas, mostrou-se superior as membranas de alginato, cuja cadeia é linear.

Outros estudos verificaram que o aumento no grau de reticulação das membranas é eficaz na melhora das propriedades de barreira. Pavlath et al. (1999) reportaram que a PVA de filmes de pectina com imersão em 5% de CaCl_2 foi três vezes menor do que aquelas sem o

tratamento. Membranas de alginato imersos em soluções de diferentes concentrações de CaCl_2 apresentaram melhores resultados com maiores graus de reticulação (RHIM, 2004).

Para membranas de alginato a permeabilidade ao vapor de água é diminuída aumentando-se o grau de reticulação. O alginato possui cadeias lineares que após a reticulação com íons Ca^{2+} tem sua mobilidade diminuída, reduzindo desta maneira a difusividade da água através da membrana, levando a uma diminuição na PVA. Rhim (2004) reticulou membranas de alginato com soluções de cloreto de cálcio com várias concentrações e comprovou que as membranas com maior grau de reticulação apresentaram melhores resultados de barreira ao vapor de água. Zactiti (2004) também comprovou que o tratamento com íons cálcio diminuiu em 15% a permeabilidade ao vapor de água de membranas de alginato.

3.4.5 Grau de intumescimento

Quando uma matriz ou uma membrana é imersa em água, o intumescimento ocorre até que a força osmótica que fortalece a reticulação da rede polimérica seja balanceada pela força elástica dos segmentos deformados do polímero. Esta força elástica dos segmentos é inversamente proporcional à capacidade do intumescimento da membrana (KIM et al., 2002).

No momento em que as membranas entram em contato com o meio aquoso, vários processos ocorrem simultaneamente. A superfície da membrana é umedecida pelo meio e as moléculas são hidratadas, lentamente desagregadas e as membranas intumescem. A expansão da membrana devido à penetração de água é limitada pela rigidez intrínseca do polissacarídeo, pela extensão do grau de reticulação e por associações intra ou intermoleculares. Uma redução da extensão da reticulação teria a tendência de reduzir das forças retrativas, aumentando a quantidade de água sorvida (SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008).

Sriamornsak e Kennedy (2008) também realizaram um estudo avaliando o intumescimento de membranas de alginato e pectina, concluindo que o último apresenta um intumescimento maior e mais lento. As membranas de alginato atingiram o equilíbrio de hidratação em aproximadamente 2 horas, enquanto que as de pectina levaram o dobro do tempo para atingir o equilíbrio. Os autores também verificaram que as membranas de pectina apresentaram a metade do teor de cálcio do que as membranas de alginato, o que explicaria o maior intumescimento. Com um baixo grau de reticulação, a interação das cadeias não permite uma estruturação eficiente.

O grau de intumescimento também é uma propriedade importante na predição do comportamento de membranas que serão utilizados em liberação controlada, pois modificações

na estrutura da matriz polimérica causadas pelo intumescimento influenciarão na difusividade do antimicrobiano através da membrana (ZACTITI, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Para o preparo das membranas foram utilizados alginato de sódio (A-2033, massa molar média de 90 kDa, viscosidade intrínseca de 690 mL/g a 25 °C , composto por 61% de ácido manurónico e 39% de ácido gulurónico) obtido da Isofar (Brasil); mesocarpo de coco babaçu (comércio local de São Luís, MA); cloreto de cálcio dihidratado (Merck, Alemanha); glicerol (Dinâmica, Brasil) e suturas multifilamentares não absorvíveis de algodão e sisal com tamanho USP 3-0 (diâmetros 0,20-0,25 mm) adquiridas em farmácias locais de São Luís - MA.

4.2 Local da pesquisa

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Engenharia de Processos e Produtos em Biorrecursos – LEPPBio do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.3 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados para elaboração das membranas foram: agitadores mecânicos (modelo RW20, IKA, Brasil) e magnéticos (modelo 515, FANEM, Brasil) e estufa (modelo 100/1000, Solab, Brasil).

4.4 Procedimento experimental

4.4.1 Preparo da matéria prima

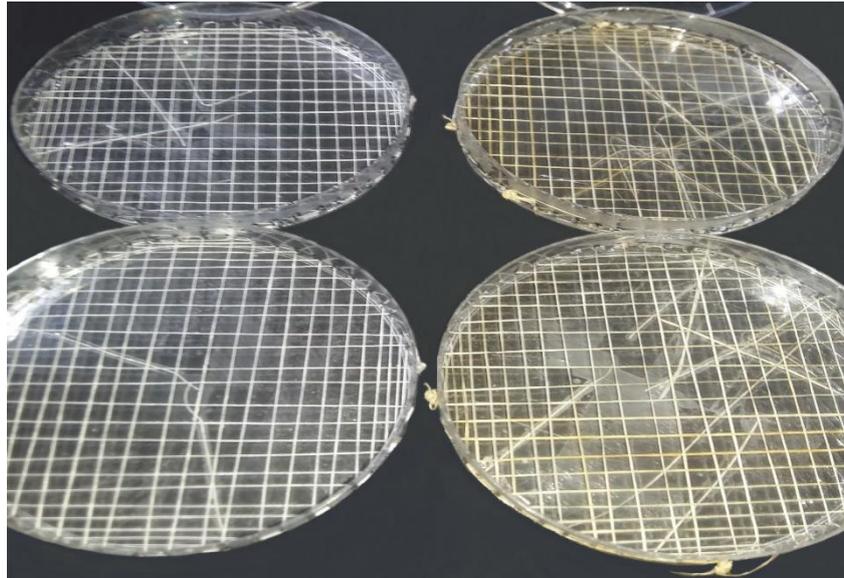
Inicialmente o mesocarpo foi moído em moinho de bolas e posteriormente passado no agitador de peneiras, sendo que a massa recolhida foi aquela retida na peneira de 270 *mesh*. Em seguida, foi devidamente acondicionado em sacos plásticos de polietileno herméticos.

4.4.2 Elaboração das membranas

Para a produção das membranas, fios de algodão e sisal foram selecionados por tamanho e resistência. Para o preparo das placas foram adicionados orientação geométrica

cruzada (Figura 4). As telas foram feitas utilizando placas de Petri plástica, que foram perfuradas lateralmente com espaçamento de 0,5 cm entre os orifícios adjacentes. Os fios foram passados através dos orifícios para atingir a orientação desejada e as extremidades da linha foram fixadas com fita adesiva ao lado da placa.

Figura 4 – Telas confeccionadas com fios de algodão (esquerda) e fios de sisal (direita).



Fonte: Próprio autor (2019).

As membranas de alginato e mesocarpo de coco babaçu foram obtidas seguindo as formulações apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Formulações para a elaboração das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu (MCB) e fibras.

Formulações	MCB (g)	Alginato (g)	Glicerol (mL)
F1 - algodão	1,0	6,0	3,0
F1 - sisal	1,0	6,0	3,0
F2 - algodão	1,0	9,0	5,0
F2 - sisal	1,0	9,0	5,0

Fonte: Próprio autor (2019).

Para cada ensaio foi usado o mesmo procedimento de preparação, somente alterando a proporção dos componentes. Assim, na preparação da solução, o alginato e MCB foram dissolvidos em 400 ml de água destilada e colocados sob agitação a 900 rpm à temperatura

ambiente. Em seguida foi adicionado o plastificante glicerol e agitado por 30 minutos na mesma rotação. Após esse intervalo, foram adicionados 30 ml de solução de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 - 1\%$), com agitação por mais 15 minutos, mantendo-se a temperatura em $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5).

Figura 5 – Dissolução do alginato, mesocarpo do babaçu, glicerol e cloreto de cálcio a $40\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio autor (2019).

Finalizando esse processo, as espessuras das membranas foram medidas através da massa da solução despejada nas placas de Petri (diâmetro de 9 mm), previamente preparadas com fibras de algodão ou sisal, e pesando aproximadamente 61g (Figura 6).

Figura 6 – Espessura sendo controlada por meio da massa da membrana.



Fonte: Próprio autor (2019).

As membranas foram secas à $40\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa com recirculação de ar, por cerca de 24 horas (Figura 7). Após a secagem, as membranas foram removidas cuidadosamente das placas de Petri e envolvidas em papel manteiga e armazenadas em um dessecador com umidade

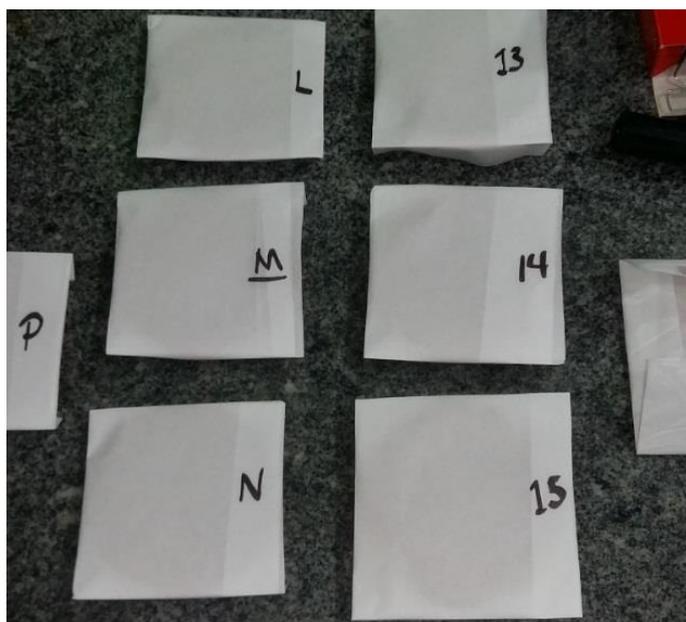
relativa de 52 % (Figura 8). O processo descrito corresponde a etapa denominada como 1ª reticulação.

Figura 7 – Membranas sendo secas em estufa a 40 °C.



Fonte: Próprio autor (2019).

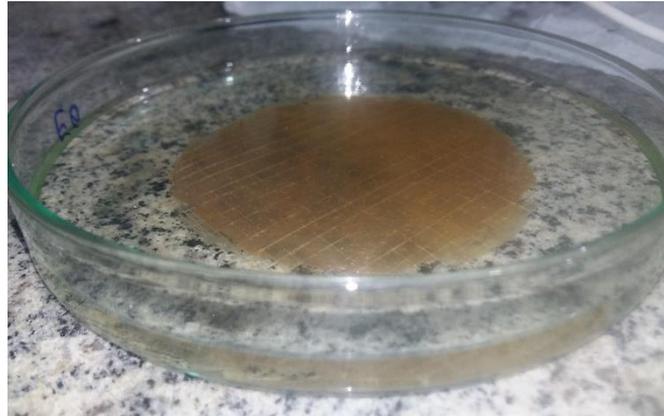
Figura 8 – Membranas sendo codificadas para serem armazenadas nos dessecadores.



Fonte: Próprio autor (2019).

Uma 2ª reticulação foi realizada, separando uma quantidade pré-determinada de membranas da 1ª reticulação. O procedimento foi realizado imergindo as membranas em 150 mL de solução aquosa de cloreto de cálcio (3% p/v) e glicerol (3% p/v) por 5 min (Figura 9).

Figura 9 – Imersão das membranas em solução com cloreto de cálcio e glicerol.



Fonte: Próprio autor (2019).

Em seguida, as membranas com a 2ª reticulação foram secas em secador de túnel de vento por aproximadamente 15 horas (Figura 10). Após a secagem, as membranas foram envolvidas em papel manteiga e armazenadas no dessecador com umidade relativa de 52 %, para posterior caracterização (Figura 8).

Figura 10 – Membranas sendo secas no túnel de vento.



Fonte: Próprio autor (2019).

4.5 Caracterização das membranas

As membranas foram caracterizadas quanto ao seu aspecto visual, espessura, conteúdo de umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

4.5.1 Aspecto visual

A avaliação subjetiva foi realizada através da observação visual e tátil, na qual se buscou utilizar apenas as membranas homogêneas (ausência de partículas insolúveis e coloração uniforme); contínuas (ausência de rupturas ou zonas quebradiças); flexíveis e com superfície lisa.

4.5.2 Conteúdo de umidade

Determinada por técnica de gravimetria usando estufa à vácuo a 105°C durante 24 h (AOAC, 2006). O cálculo da umidade foi expresso em fração de massa conforme a Equação 1:

$$\omega = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde:

ω : fração de massa de umidade nas membranas (%);

m_i : massa inicial do material;

m_f : massa final do material seco.

4.5.3 Solubilidade em água

A solubilidade foi determinada segundo metodologia proposta por Irissin-Mangata et al. (2001). As massas das amostras foram quantificadas e imersas em 50 mL de água destilada. Posteriormente, foi levado ao *Shaker*, com agitação de 175 rpm, à 25 °C durante 24 h. Em seguida, as membranas foram colocadas em estufa para determinação da massa seca final. Para determinação da matéria solubilizada, utilizou-se a Equação 2.

$$S = \left(\frac{m_i(1-\omega) - m_f}{m_i(1-\omega)} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde:

m_i : massa inicial;

m_f : massa seca final;

ω : fração de massa de umidade da membrana anteriormente calculada.

4.5.4 Espessura

A espessura foi medida com um micrômetro digital com resolução de 0,01 mm. A espessura final foi determinada pela média aritmética de cinco medidas aleatórias de cada amostra de membrana.

4.5.5 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA foi determinada gravimetricamente em ambiente a 25 °C, de acordo com o método E95-96 (ASTM, 2012), utilizando uma pequena célula de acrílico com tampa, dotada de uma abertura central, na qual se fixa a membrana. O fundo da célula foi preenchido com cloreto de cálcio granulado a fim de manter 0% de umidade relativa (UR). Posteriormente a amostra de membrana foi fixada e a célula foi colocada em outro recipiente, hermeticamente fechado, contendo, no fundo deste, uma solução de cloreto de sódio para manter o ambiente a 75% de UR, obtendo-se uma diferença constante de pressão de vapor d'água. O aumento de massa total na célula, monitorado ao longo de 72 horas, corresponde à taxa de água que permeou pela membrana. Sendo assim, utilizou-se a Equação 3 para calcular o PVA.

$$PVA = \left(\frac{24}{A_e \Delta P_{\omega} UR} \right) \times G \delta \quad (3)$$

onde:

PVA é a permeabilidade ao vapor de água da membrana [(g.mm)/(m².dia.kPa)];

δ é a espessura da membrana (mm);

A_e é a área da superfície exposta na membrana (m²);

ΔP_{ω} é a diferença de pressão parcial através da membrana (kPa);

UR é a umidade relativa do recipiente (%);

G é o coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais do gráfico massa *versus* tempo (g/dia).

4.5.6 Infravermelho

Foi empregada a espectroscopia na região do infravermelho para analisar a presença e identificação de alguns componentes orgânicos e possíveis impurezas nas membranas. Nesta análise, foi utilizada a técnica da pastilha (disco prensado), que usa brometo de potássio seco e pulverizado, para obter o espectro de infravermelho do material a ser utilizado. O procedimento

foi realizado misturando uma quantidade de membrana (cerca de 0,5 a 1,0 mg) com brometo de potássio seco e pulverizado (cerca de 100 mg). A mistura foi prensada em moldes específicos, sob pressão até formar um disco transparente. Após isto, foi colocado no espectrômetro (Shimadzu, modelo IRPrestige-21), para obtenção do espectro de absorção (faixa de 4000 a 400 cm^{-1}).

4.5.7 Microestrutura

A microestrutura das membranas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio (LEICA, modelo DMLM, EUA) acoplado ao computador LEICA Q500IW. Foram realizadas observações na superfície e na seção transversal das membranas (após serem fraturados). Foram utilizadas resoluções para as observações na superfície de 100 vezes e no corte de 300 vezes.

4.6 Análise estatística

Para as formulações, foram realizadas 3 repetições de cada ensaio de caracterização inicial das membranas, com exceção da análise de espessura, que foram realizadas em quintuplicatas. Para as análises estatísticas, utilizou-se o Software Statistica versão 9.0 (desenvolvido pela StatSoft). Para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% entre as médias, foram empregados a Análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey.

Já para a obtenção dos espectros da análise do infravermelho para as membranas da 1ª e 2ª reticulações, utilizou-se o software Origin 2019 (desenvolvido pela OriginLab Corporation).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as caracterizações das membranas da 1ª e 2ª reticulação. As membranas foram caracterizadas quanto à umidade, solubilidade em água, espessura e permeabilidade ao vapor de água. Os dados obtidos nessas caracterizações, foram avaliados estatisticamente usando a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey.

As membranas mais adaptadas apresentaram menores conteúdos de umidade, solubilidade em água e PVA quando comparados a dados obtidos por diversos autores que utilizaram matrizes semelhantes à deste projeto. Essas membranas também foram submetidas as caracterizações por infravermelho e MEV.

5.1 Conteúdo de umidade

Nas Tabelas 2 e 3 estão apresentados as Análise de Variância para a resposta umidade para as membranas na 1ª reticulação e 2ª reticulação, respectivamente.

Tabela 2 - ANOVA para a resposta conteúdo de umidade das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p (<0,05)
Fibras	0,03557	5	0,00711	209,94	<0,0001
Resíduos	0,00020	6	0,00003		
Total	0,03577	11			R ² = 0,994

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 3 - ANOVA para a resposta conteúdo de umidade das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 2ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	p (<0,05)
Fibras	0,03424	5	0,00068	4,69	0,0433
Resíduos	0,00087	6	0,00015		
Total	0,00430	11			R ² = 0,796

Fonte: Próprio autor (2019).

Para ambas as análises de variância, verifica-se que o valor do parâmetro p é menor que o valor do erro assumido anteriormente de 0,05. Isso significa que há diferença significativa entre os valores médios de umidade para os diferentes tipos de reticulação (1ª e 2ª reticulação).

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos experimentalmente para a umidade para as membranas da 1ª e 2ª reticulação. Observa-se que, na 1ª reticulação, a menor umidade foi obtida utilizando fibras de lã de algodão (F1- algodão). Por sua vez, para a 2ª reticulação, a menor umidade foi obtida utilizando fibras de sisal (F1 – sisal).

Tabela 4 – Resultados experimentais para a resposta conteúdo de umidade das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª e 2ª reticulação.

Formulações	Umidade (%) (1ª reticulação)	Umidade (%) (2ª reticulação)
F1 – algodão	15,032 ± 0,152 ^{aA}	18,963 ± 0,654 ^{abB}
F1 – sisal	17,750 ± 0,339 ^{bA}	17,230 ± 0,605 ^{aA}
F2 – algodão	27,013 ± 0,909 ^{cB}	20,442 ± 0,681 ^{abA}
F2 – sisal	27,377 ± 0,979 ^{cB}	21,703 ± 1,745 ^{bA}

Médias com a mesma letra minúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra maiúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio autor (2019).

Fazendo uma comparação entre a 1ª e 2ª reticulação, pode-se verificar que o processo de fechamento da cadeia ocorreu de forma coesa fazendo com que a umidade diminuísse com a reticulação complementar (2ª reticulação) para as formulações F2 com algodão e sisal. Já para a formulação F1 – algodão, esse fato ocorreu de forma contrária, o que não era esperado, uma vez que o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aplicado diminui a umidade das membranas, sendo necessário a realização de novas análises a fim de se explicar tal comportamento. Essa mesma formulação utilizando fibras de sisal, não diferiu estatisticamente entre a 1ª e 2ª reticulação, ao nível de 5% de significância.

5.2 Solubilidade em água

Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados as Análise de Variância para a resposta solubilidade em água das membranas na 1ª reticulação e 2ª reticulação, respectivamente. Analisando o p-valor, pode-se verificar que ele é superior ao valor do erro de 0,05, indicando

que não há variação significativa entre os valores médios de solubilidade para os diferentes tipos de reticulação que as membranas foram submetidas. Esse fato pode ser explicado pela baixa quantidade de repetições (três repetições) nesta análise e pelo baixo valor de R^2 .

Tabela 5 - ANOVA para a resposta solubilidade em água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	245,95875	4	61,48969	1,14	0,4773
Resíduos	162,345994	3	54,11531		
Total	408,30469	7			$R^2 = 0,602$

Fonte: próprio autor (2019).

Tabela 6 - ANOVA para a resposta solubilidade em água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 2ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	15,86425	4	3,96606	2,23	0,2677
Resíduos	5,32904	3	1,77634		
Total	21,19329	7			$R^2 = 0,749$

Fonte: próprio autor (2019).

A solubilidade em água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras de algodão e sisal na 1ª e 2ª reticulação estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que as membranas com algodão ou sisal na 1ª formulação (6g de alginato, 1g de MCB e 3 mL de glicerol) apresentaram maiores solubilidades na 1ª reticulação comparadas com a 2ª formulação (9g de alginato, 1g de MCB e 5 mL de glicerol), mesmo a análise tendo sido repetida duas vezes. Este fato não era esperado, uma vez que o alginato é altamente higroscópico e, dependendo da reticulação, solubiliza-se facilmente em água (SHIH, 1996). Com a reticulação complementar (2ª reticulação) a solubilidade se manteve estatisticamente constante ao nível de 95% de confiança pelo teste de Tukey.

Tabela 7 – Resultados experimentais para a resposta solubilidade em água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª e 2ª reticulação.

Formulações	Solubilidade (%)	Solubilidade (%)
	(1ª reticulação)	(2ª reticulação)
F1 – algodão	10,510 ± 0,301 ^{bB}	4,695 ± 0,365 ^{aA}
F1 – sisal	15,180 ± 3,789 ^{cB}	5,950 ± 1,932 ^{aA}
F2 – algodão	2,160 ± 0,366 ^{aA}	2,730 ± 0,807 ^{aA}
F2 – sisal	2,705 ± 1,135 ^{aA}	3,670 ± 0,593 ^{aA}

Médias com a mesma letra minúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra maiúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio autor (2019).

Analisando as formulações nos dois processos de reticulação estudados, observa-se que as formulações F1 – algodão e F1 – sisal diminuíram a solubilidade com aplicação da reticulação complementar. Porém, as formulações F2 – algodão e F2 – sisal aumentaram levemente seus valores na 2ª reticulação, não diferindo estatisticamente.

5.3 Espessura

Assim como para os valores de conteúdo de umidade e solubilidade, a análise estatística utilizada para determinar diferenças significativas a um nível de probabilidade de 5% ($p < 0,05$) foi a Análise de Variância (ANOVA) e o Teste de Turkey. As Tabelas 8 e 9 apresentam a Análise de Variância para os valores médios de espessura para as membranas na 1ª reticulação e 2ª reticulação, respectivamente.

Para as análises de espessura das membranas, pôde-se verificar que o valor do parâmetro p é superior ao valor do erro de 0,05, indicando que não há variação significativa entre os valores médios de espessura para os diferentes tipos de reticulação. Isto, pode ser confirmado também pelos valores de coeficiente de determinação (R^2) que foram menores de 90% para ambas reticulações.

Tabela 8 - ANOVA para a resposta espessura das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	0,01273	5	0,00254	3,90	0,0641
Resíduos	0,00391	6	0,00065		
Total	0,01665	11			R ² = 0,764

Fonte: próprio autor (2019).

Tabela 9 - ANOVA para a resposta espessura das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 2ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	0,01767	5	0,00353	1,59	0,2925
Resíduos	0,01332	6	0,00222		
Total	0,03099	11			R ² = 0,770

Fonte: próprio autor (2019).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos experimentalmente para a espessura em relação as membranas da 1ª e 2ª reticulação, de acordo com a análise realizada pelo teste de Tukey. Observa-se que, em relação as formulações, para a 1ª e 2ª reticulação, não houve diferença estatisticamente significativa entre si, ao nível de 95% de confiança.

Comparando o valor da espessura entre as reticulações, pode-se observar que somente a formulação F1 – algodão, após o processo de reticulação completar, aumentou a espessura. As demais formulações não diferenciaram com as reticulações.

Bierhalz et al. (2016) estudando membranas a base de alginato e quitosana acharam valores de espessura superiores aos obtidos nesta pesquisa. A espessura não desclassifica a membrana, uma vez que apenas seleciona para qual fim devem ser utilizadas. Entretanto, os valores de espessura obtidos são menores que os da derme humana, que varia de 0,5 a 2,0 mm, a depender de fatores como idade, sexo e parte do corpo, de acordo Lee e Hwang (2002), sendo essa uma característica desejável de um dispositivo de revestimento de feridas, por exemplo.

Tabela 10 – Resultados experimentais para a resposta espessura das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª e 2ª reticulação.

Formulações	Espessura (mm) (1ª reticulação)	Espessura (mm) (2ª reticulação)
F1 – algodão	0,374 ± 0,003 ^{aA}	0,465 ± 0,011 ^{aB}
F1 – sisal	0,376 ± 0,008 ^{aA}	0,415 ± 0,057 ^{aA}
F2 – algodão	0,435 ± 0,031 ^{aA}	0,427 ± 0,054 ^{aA}
F2 – sisal	0,423 ± 0,032 ^{aA}	0,473 ± 0,023 ^{aA}

Médias com a mesma letra minúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra maiúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2019).

5.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

As Tabelas 11 e 12 estão apresentados as Análise de Variância para a resposta permeabilidade ao vapor de água das membranas na 1ª reticulação e 2ª reticulação, respectivamente. Pode-se verificar que o valor do parâmetro p é superior ao valor do erro de 0,05, indicando que não há variação significativa entre os valores médios de PVA para os diferentes tipos de reticulação. Isto, pode ser confirmado também pelos valores de coeficiente de determinação (R^2) que foram menores de 90% para ambas reticulações.

Tabela 11 - ANOVA para a resposta permeabilidade ao vapor de água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	85,74946	5	17,14983	2,91	0,1128
Resíduos	35,32464	6	5,88744		
Total	121,07410	11			$R^2 = 0,708$

Fonte: próprio autor (2019).

Tabela 12 - ANOVA para a resposta permeabilidade ao vapor de água das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 2ª reticulação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calculado}	p (<0,05)
Fibras	52,74653	5	10,54931	1,08	0,4543
Resíduos	58,48003	6	9,74667		
Total	111,22656	11			R ² = 0,775

Fonte: próprio autor (2019).

Na Tabela 13 estão apresentados os dados obtidos experimentalmente para a permeabilidade ao vapor de água das membranas na 1ª e 2ª reticulação, de acordo com a análise realizada pelo teste de Tukey. Observa-se que, comparando as formulações, não houve diferença estatística ao nível de 5% de significância, tanto na 1ª quanto na 2ª reticulação.

O que se espera em um processo de reticulação complementar é que a permeabilidade ao vapor de água diminua. Assim, analisando a Tabela 13, pode-se verificar que somente as formulações F1 – algodão e F1 - sisal apresentaram este comportamento. As demais formulações mantiveram-se constantes ou aumentaram o PVA, talvez por algumas membranas não terem sido adaptadas corretamente à célula de acrílico no interior do recipiente, ocasionando alterações nos resultados, ou por algumas membranas terem apresentado, após secagem, diâmetros inferiores ao tamanho da superfície da célula.

Bierhalz e Moraes (2016) estudando membranas a base de alginato e quitosana obtiveram valores de permeabilidade ao vapor de água (30,26 a 135,71 g.mm/m².dia.kPa) superiores ao encontrado nesta pesquisa. Os valores obtidos para PVA, tanto na 1ª ou 2ª reticulação, para ambas as fibras utilizadas, são propícios para utilização como membranas para revestimentos cutâneos. A PVA é uma propriedade importante para materiais que têm contato com lesões cutâneas, já que um ambiente favorável deve ser assegurado para o processo de cicatrização de feridas, pela umidade adequada e taxas de troca gasosa. A perda de água evaporativa de uma ferida deve ser controlada a uma taxa ideal para evitar desidratação, bem como o acúmulo de exsudatos em toda a ferida (NASERI et al., 2015).

Tabela 13 – Resultados experimentais para a resposta permeabilidade ao vapor de água (PVA) das membranas de alginato, mesocarpo de coco babaçu e fibras na 1ª e 2ª reticulação.

Formulações	PVA (g.mm/m ² .dia.kPa)	PVA (g.mm/m ² .dia.kPa)
	(1ª reticulação)	(2ª reticulação)
F1 – algodão	21,515 ± 1,651 ^{aB}	15,017 ± 1,610 ^{aA}
F1 – sisal	16,937 ± 2,017 ^{aB}	14,039 ± 0,278 ^{aA}
F2 – algodão	16,394 ± 1,734 ^{aA}	20,593 ± 1,897 ^{aB}
F2 – sisal	17,263 ± 1,886 ^{aA}	17,106 ± 2,646 ^{aA}

Médias com a mesma letra minúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra maiúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2019).

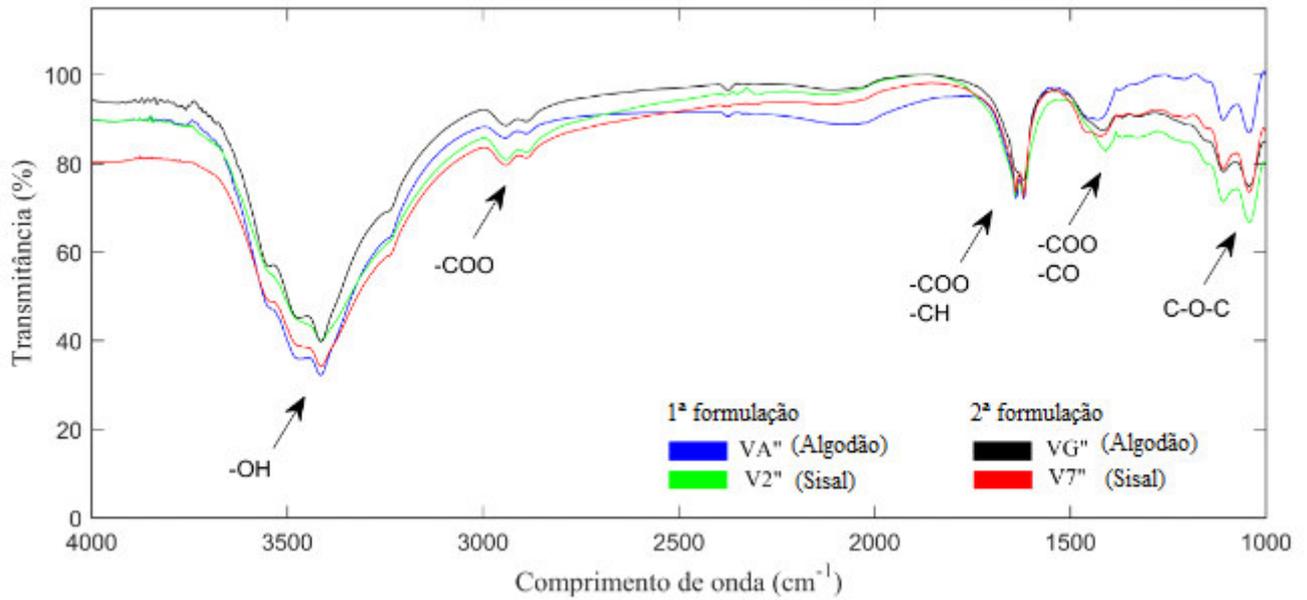
5.5 Infravermelho

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros de infravermelho obtidos para as membranas da 1ª e 2ª reticulação, a fim de se analisar a presença e identificar alguns componentes orgânicos e possíveis impurezas nas membranas. Observa-se que na o infravermelho demonstrou um comportamento bem semelhante para as membranas da 1ª e 2ª formulação, uma vez que as curvas estão muito próximas umas das outras.

A partir dos espectros foi possível identificar pelos vales formados, uma grande interação do grupo O-H com o cloreto de cálcio presente na membrana, na região próxima a 3500-3400 cm⁻¹, para ambas as reticulações.

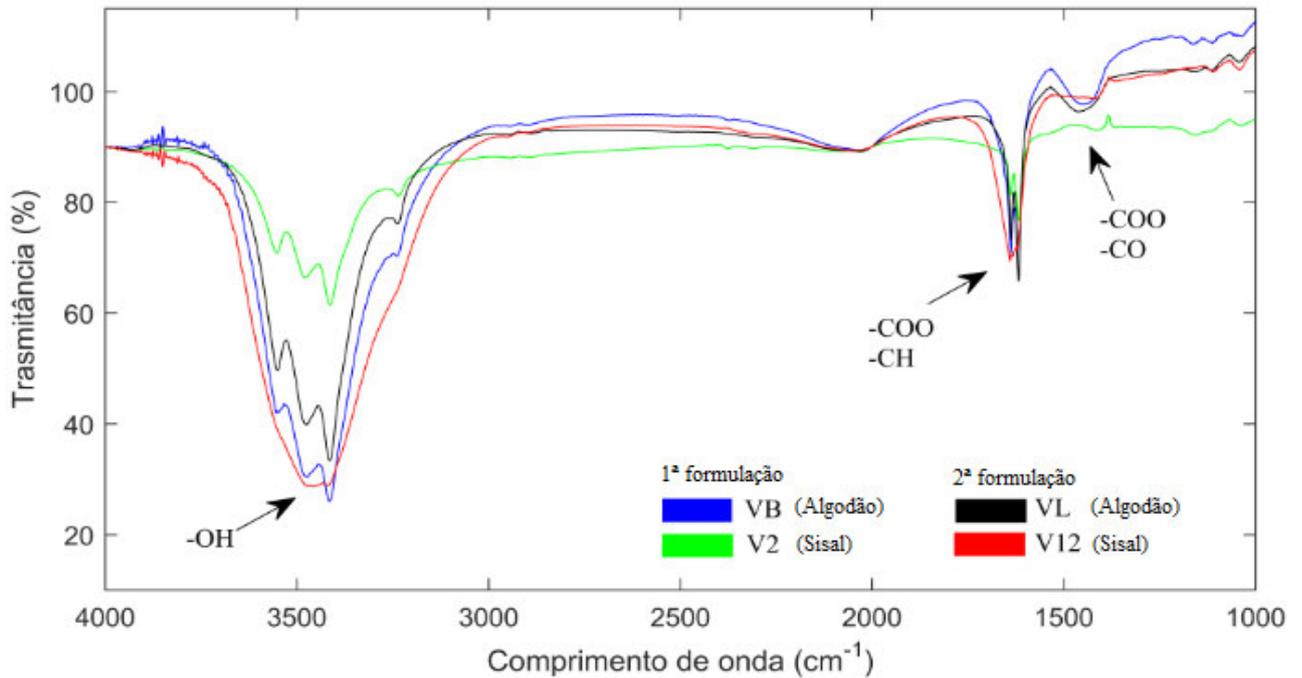
A variação na quantidade de glicerol causou mudanças no espectro, causando um encurtamento da banda, 3500 cm⁻¹. Esses encurtamentos poderiam ser explicados devido ao estiramento das vibrações O-H, associadas às interações polares entre os componentes das membranas e a água presente. O mesocarpo com alginato, juntamente com o cálcio, causou um aumento na ligação do hidrogênio intermolecular do polímero. Conseqüentemente, a redução na intensidade do pico O-H pode estar relacionada à redução nas interações poliméricas na água e na absorção de umidade.

Figura 11 – Resultados do infravermelho obtidos para as membranas da 1ª reticulação.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 12 – Resultados do infravermelho obtidos para as membranas da 2ª reticulação.



Fonte: Próprio autor (2019).

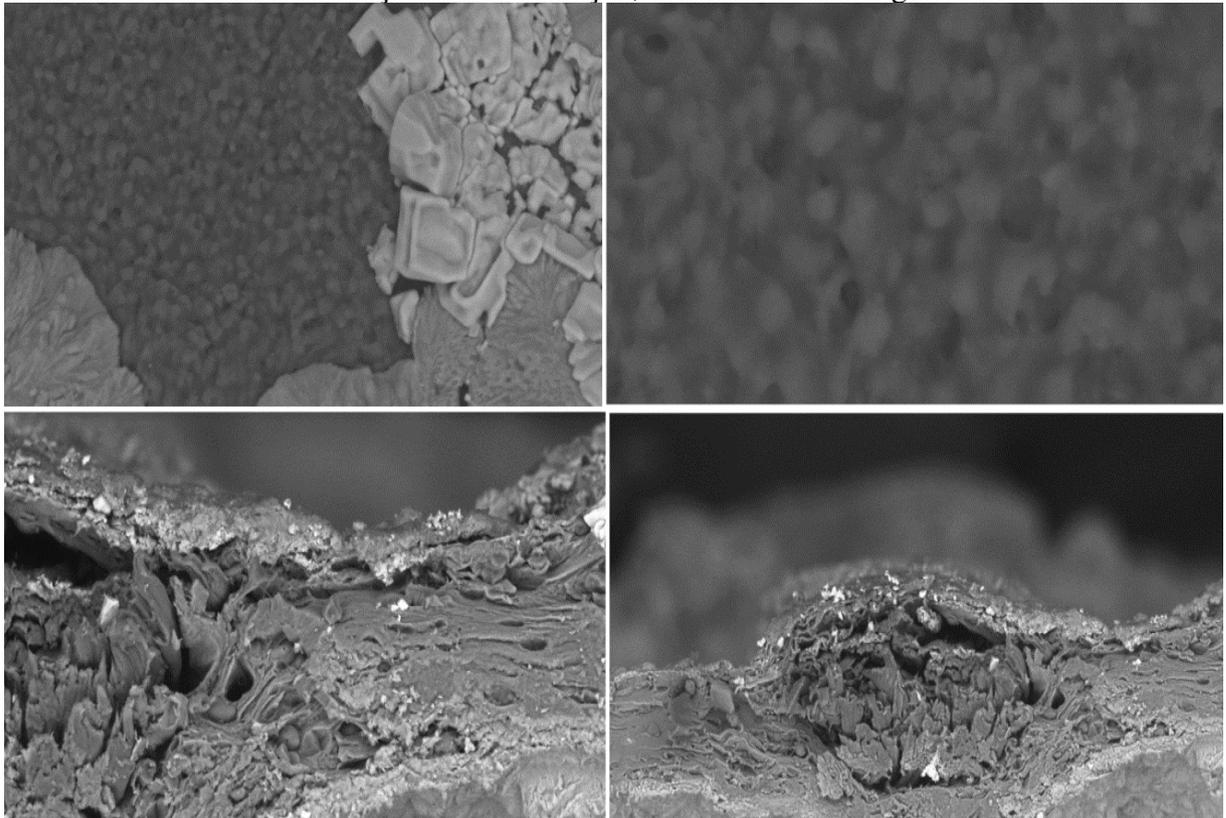
5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 13 a 20 mostram as micrografias de superfície e de corte para ambas as formulações e para as duas reticulações.

Ambos os filmes apresentaram estruturas semelhantes nas diferentes ampliações, onde se pode observar uma superfície plastificada com pequenos aglomerados de partículas de mesocarpo de babaçu, como já se era esperado. Espaços intersticiais podem ser observados entre cada partícula, preenchidos com alginato e plastificados por glicerol. Segundo Maniglia et al. (2017), o glicerol é responsável por potencializar a organização da estrutura cristalina dos polímeros (amido) na matriz filmogênica e, no caso das membranas à base de mesocarpo de babaçu, a estrutura celulósica cristalina.

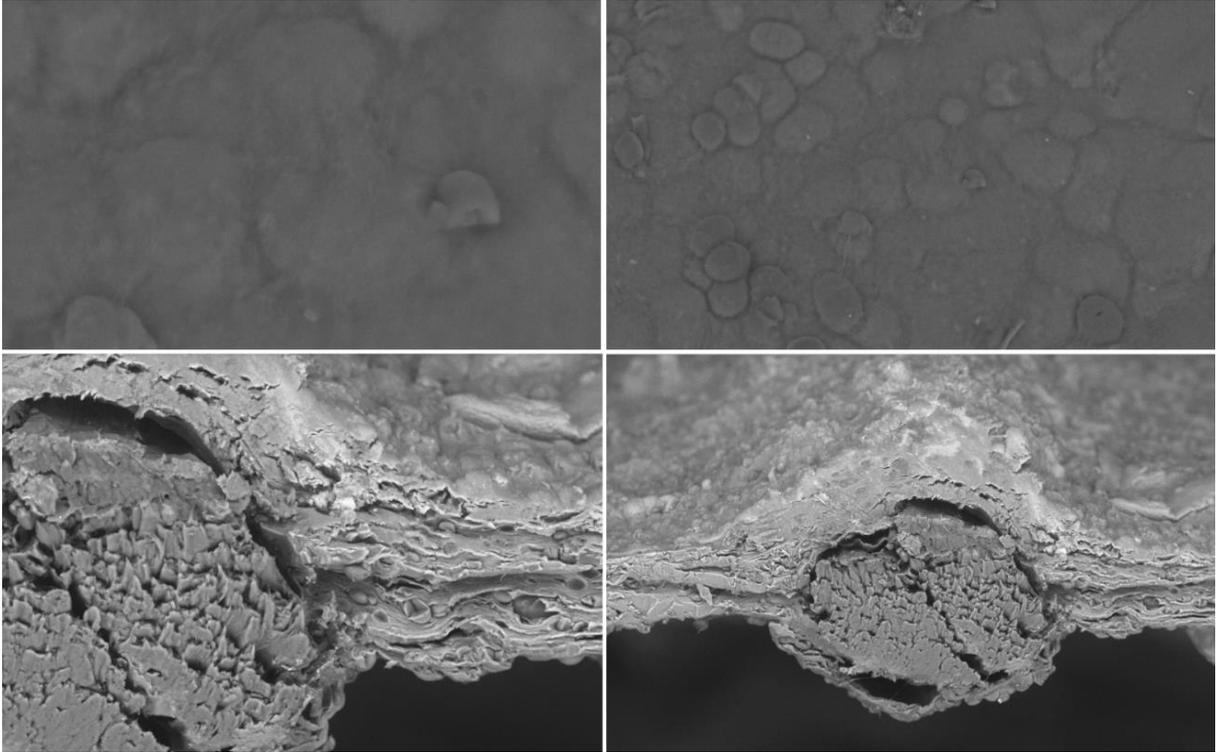
Assim, as imagens mostram o sinergismo dos componentes (alginato, mesocarpo de coco babaçu e glicerol) na confecção das membranas, sendo a adição de diferentes concentrações de glicerol refletida no aumento ou diminuição da resistência mecânica do filme.

Figura 13 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 1ª reticulação e 1ª formulação, contendo fios de algodão.



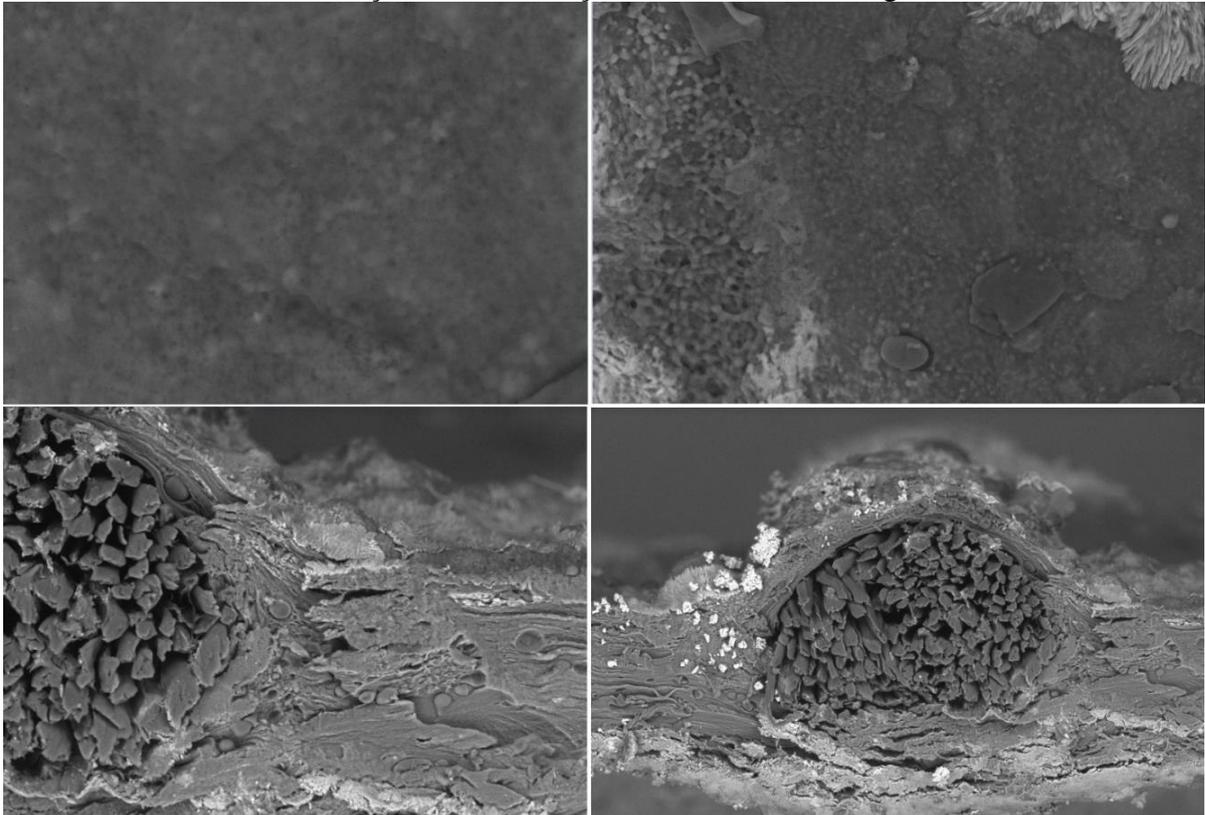
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 14 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 1ª reticulação e 1ª formulação, contendo fios de sisal.



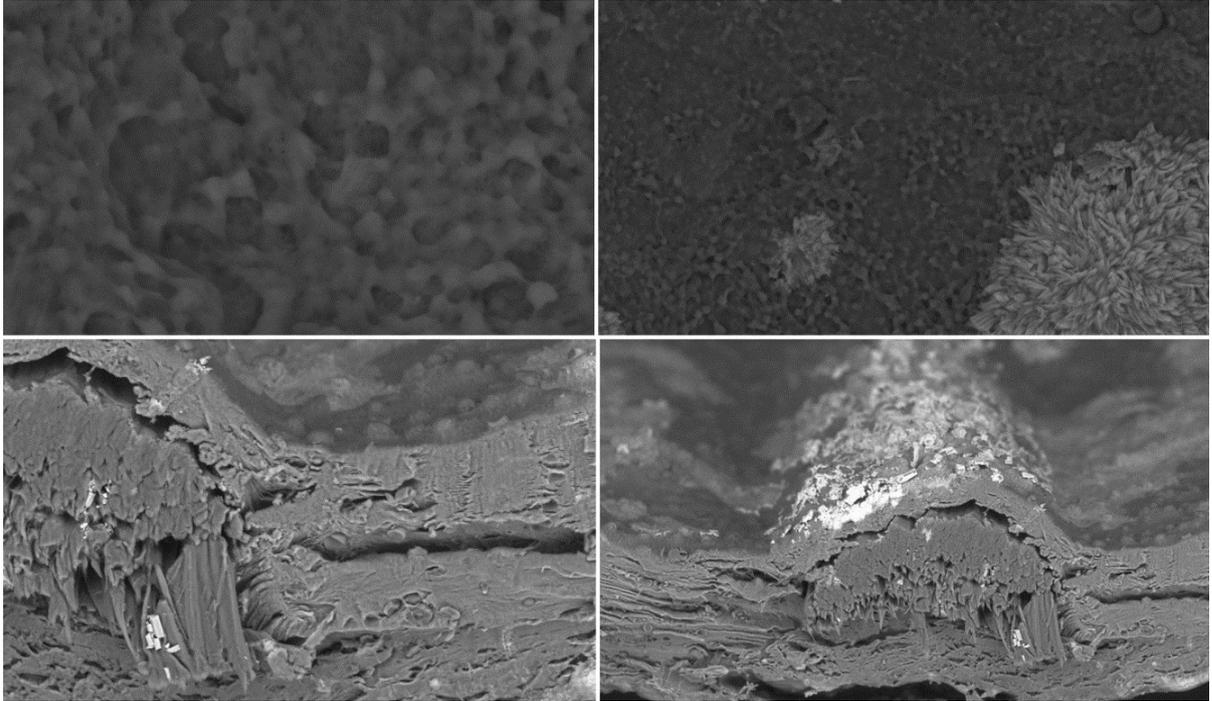
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 15 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 1ª reticulação e 2ª formulação, contendo fios de algodão.



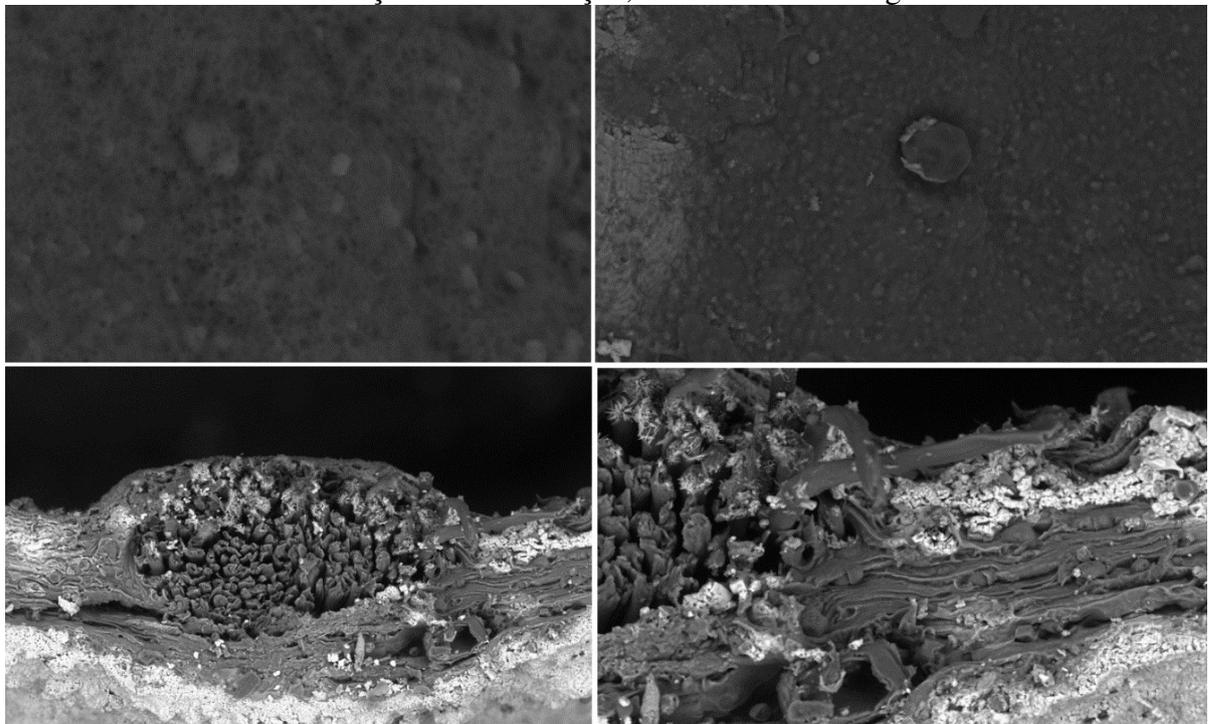
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 16 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 1ª reticulação e 2ª formulação, contendo fios de sisal.



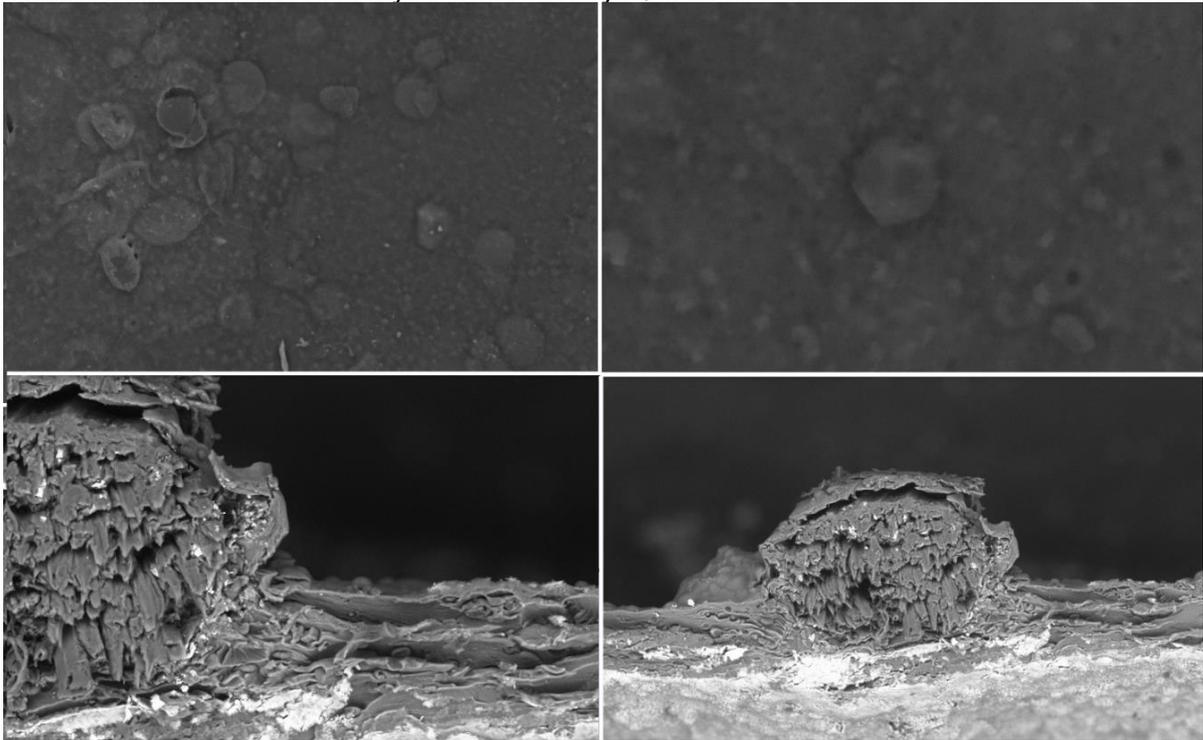
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 17 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 2ª reticulação e 1ª formulação, contendo fios de algodão.



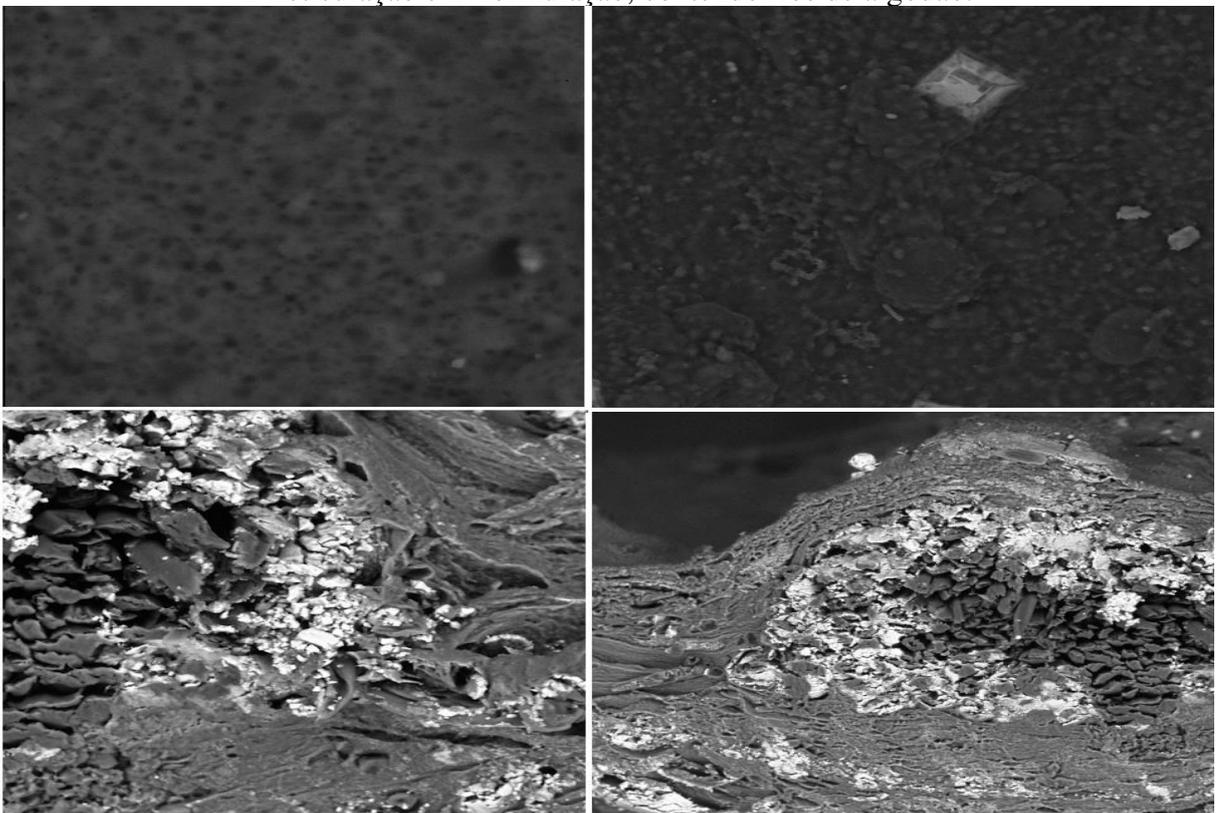
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 18 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 2ª reticulação e 1ª formulação, contendo fios de sisal.



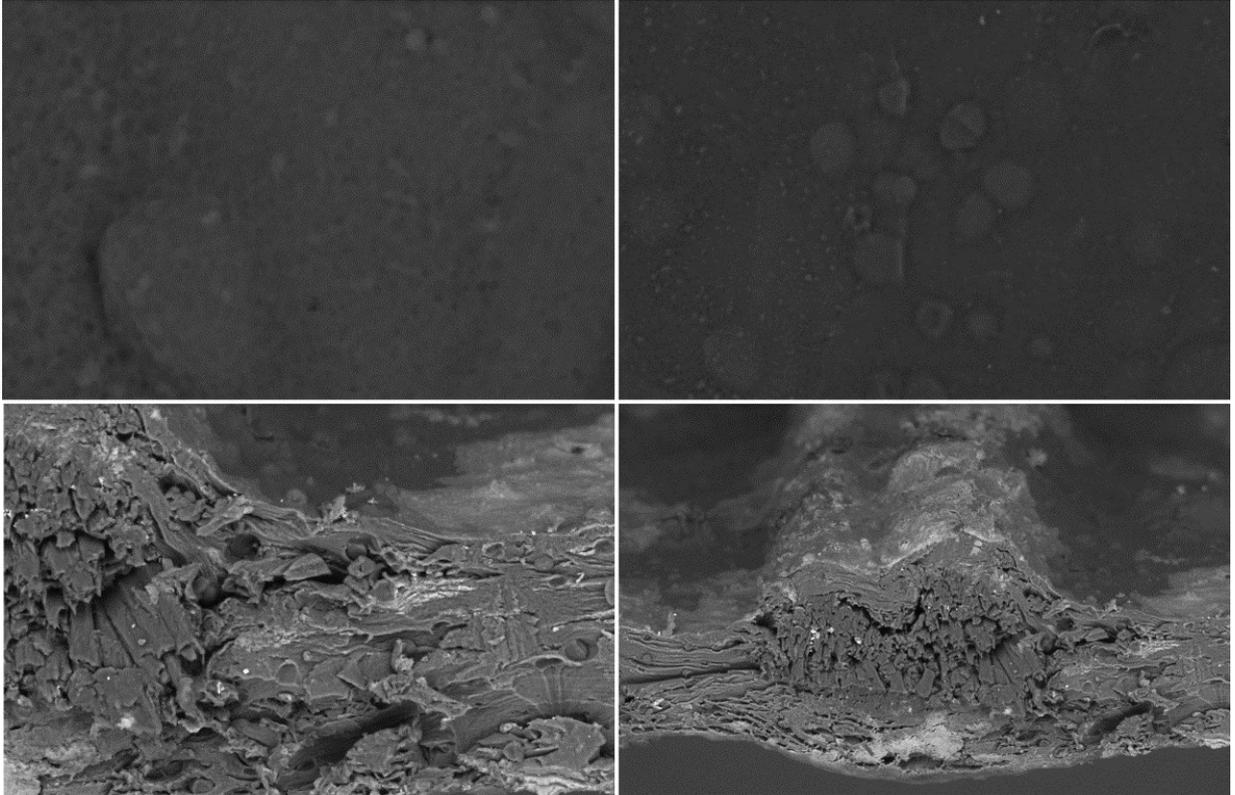
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 19 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 2ª reticulação e 2ª formulação, contendo fios de algodão.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 20 – Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as membranas da 2ª reticulação e 2ª formulação, contendo fios de sisal.



Fonte: Próprio autor (2019).

6 CONCLUSÃO

As membranas elaboradas utilizando o mesocarpo de babaçu na matriz polimérica juntamente com o alginato e com a adição de fibras de algodão e sisal apresentaram boas propriedades funcionais de acordo com os dados obtidos, uma vez que, em termos gerais, mostraram baixos teores de umidade e solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água moderadas, em relação a resultados obtidos por outros autores com matrizes semelhantes, podendo ser utilizadas para confecção da membranas curativas.

Na 1ª formulação (6g de alginato, 1g de MCB e 3 mL de glicerol), contendo tanto fibras de algodão como de sisal, os resultados mais satisfatórios foram para solubilidade e PVA, por apresentarem uma quantidade maior de membranas dentro dos padrões esperados. Já a 2ª formulação (9g de alginato, 1g de MCB e 5 mL de glicerol) para ambas as fibras, gerou resultados mais satisfatórios para a umidade e espessura.

Na análise de infravermelho, a reticulação fica evidente nos picos característicos de –COO em aproximadamente 1500 cm^{-1} , relacionadas à interação destes grupos do material com o Ca^{+2} .

Observa-se para a MEV o aspecto esperado na superfície das membranas, com a formação de grânulos pela presença do alginato e mesocarpo de coco babaçu. Além disso, observou-se na área de corte que, utilizando-se outras formulações, é possível ainda se obter um maior envolvimento da membrana com as fibras utilizadas.

De um modo geral, através dos resultados experimentais obtidos e de comparações com matrizes poliméricas semelhantes utilizadas por outros autores para a confecções de curativos, observou-se que as membranas produzidas apresentaram comportamentos satisfatórios para uma futura aplicação no tratamento dermatológico, se mostrando aptas para tal uso. Porém, vale ressaltar a relevância na utilização de novas formulações e diferentes análises de caracterização para se obter um produto final que apresente uma maior aproximação das características desejadas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se a realização de mais análises de caracterização como termogravimetria, cinética de secagem, isotermas de sorção, propriedades mecânicas, grau de intumescimento, biodegradabilidade, entre outros. Além disso, fazer o uso diferentes formulações e outros tipos de fibras como fibras de vidro, fibras do mesocarpo de coco, fibras de nanotubos de carbono e fibras poliméricas de origem fóssil, entre outros.

Por fim, sugere-se a aplicação de agentes com propriedades medicinais *in vitro* e *in vivo*, verificando a taxa de liberação da droga utilizada em relação ao tempo.

REFERÊNCIAS

ABBAH, S. A. LIU, J. LAM, R. W. GOH, J. C. WONG, H.K. **In vitro bioactivity of rhBMP-2 delivered with novel polyelectrolyte complexation shells assembled on an alginate microbead core template.** *J. Control. Rel.* 2012, 162, 364–372.

ALLEN, L.; NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P.; MCGILL, J. N. Edible corn carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starchalginate coating. *Food Technology*, v. 17, p. 1442-1446, 1963.

ALMEIDA, R. R., LACERDAB, L. G.; MURAKAMIB, F.S.C.; BANNACHD, G.; DEMIATEA, I.M.; SOCCOL, C. R.; CARVALHO FILHO, M.A.S., SCHNITZLER, E. Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis, *Thermochimica Acta*, v. 519, p. 50-54, 2011.

ANDRADE, S. A, C., GUERRA, T. M. B., RIBEIRO, M. A., GUERRA, N. B. Emprego de revestimentos comestíveis de alginato e pectina de baixa metoxilação em alimentos: Revisão. *B. CEEPA*, v.26, n.1, p.41-50, 2008.

A.O.A.C. Official Methods of Analysis. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, Maryland, 2006.

ARRUDA, L. C. G.; LIMA, M. DA P. L.; RIBEIRO, M. N. DE S. ESTUDO FITOQUÍMICO EM FARINHA DO MESOCARPO DO BABAÇU (*Orbignya phalerata* MART, ARECACEAE). **I Congresso de Iniciação Científica PIBIC/CNPq - PAIC/FAPEAM**, p. 3–6, 2012.

ASTM. Standard Test Methods of Water Vapor Transmission of Materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 2012.

AZEVEDO, A. P. S. et al. Anti-thrombotic effect of chronic oral treatment with *Orbignya phalerata* Mart. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 111, n. 1, p. 155–159, 2007.

BALICK, M.J. Ethnobotany of Palms in the Neotropics. *Advances in Economic Botany*; vol.1, p. 9-23; 1988.

BARBOSA, Viviane de Oliveira. Na terra das palmeiras: gênero, trabalho e identidades no universo das quebradeiras de coco babaçu no maranhão / por Viviane de Oliveira Barbosa. - 2007. 160 f.

BARROQUEIRO, E. S. B.; CHAGAS, A.P; NASCIMENTO, F.R.F.; GUERRA, R.N.M. B cell, macrophage activation and the diabetogenic effect of babassu mesocarp. **Rev. Bras. Med. Trop.**, **34**: 72 – 78, 2001.

BATISTA, J. A. Desenvolvimento, caracterização e aplicações de biofilmes a base de pectina e ácidos graxos em bananas e sementes de brócolos. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 137p. Dissertação (Mestrado).

BATISTA, C. P. et al. Efeito do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização do estômago em ratos: estudo morfológico e tensiométrico. **Acta Cirurgica Brasileira**, v. 21, p. 26–32, 2006.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, v. 82, n. 1, p. 17-25, 2007.

BIERHALZ, A. C. K.; SILVA, M. A. da; BRAGA, M. E. M.; SOUSA, H. J. C.; KIECKBUSCH, T. G. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **LWT – Food Science and Technology** 57, 494-501, 2014.

BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. Tuning the properties of alginate–chitosan membranes by varying the viscosity and the proportions of polymers. **Journal Appl. Polym. Science**, p. 3-11, 2016.

BIERHALZ, A.C.K.; WESTIN, C.B.; MORAES, A.M. Comparison of the properties of membranes produced with alginate and chitosan from mushroom and from shrimp. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2016.

BLAINE, G. **Experimental observations on absorbable alginate products in surgery.** *Annals of Surgery* v. 125 N. 1, 1947.

CARRAZA, L. R.; SILVA, M. L. D. A.; ÁVILA, J. C. C. Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do babaçu. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CARVALHO FILHO, C.J. **Influência das dietas ricas em carboidrato sobre a produção de anticorpos auto-reativos em camundongos.** 2003. 65 p. (Dissertação de Mestrado em Ciências da Saúde). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, v. 78, n.11, p. 2563-2583, 1995.

CRUZ, B.F. CORDOVIL, P. B. L., BATISTA, K. N. M. **Perfil Epidemiológico de pacientes que sofreram queimaduras no Brasil: revisão de literatura.** *Revista Brasileira Queimaduras*; v.11, p.246-250, 2012.

DANTAS, M. D. M. et al. Improvement of dermal burn healing by combining sodium alginate/chitosan-based films and low level laser therapy. **Journal Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.105, p.51–59, 2011.

DEBEAUFORTF.; QUEZADA-GALLO, J.A.; VOILLEY A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. *Critical Reviews in Food Science*, v. 38, n.4, p.299-313, 1998.

DRAGET, K. I., SKJÅK-BRÆK, G., SMIDSRØD, O. Alginate based new materials. *International Journal of Biological Macromolecules*. v.21, p.47-55, 1997.

ERSTVÁG, H., VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, n.1, p.85-91, 1998.

GARCIA, A. Q. R. PEREIRA, T. C. B. DIAS, I. L. T. **Estudo das propriedades de fluxo no desenvolvimento de paracetamol pó veiculado em sachê.** *Rev. Bras. Farm.* v. 93, n. 4, p. 469-475, 2012.

GARCIA-CRUZ, C. H., FOGGETTI, U., SILVA, A. N. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. *Química nova*, v.31, p.1800-1806, 2008.

GARDNER, R. L. Application of alginate gels to the study of mammalian development. **Methods in Molecular Biology**, v.254, p.383–392, 2004.

GOH, C. H. et al. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p.1–12, 2012.

GOMES, R. F. et al. **Orbignya phalerata: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O CONHECIMENTO DO PERFIL QUÍMICO.** Disponível em: <http://repositorio.inpa.gov.br/bitstream/123/360/1/Renan_Feitosa_Gomes.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2019.

GUILBERT, S., GONTARD, N., GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v.29, n.1-2, p.10-17, 1996.

HAN, J. H., GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. Ed. HAN, J. H. In: *Innovations in Food Packaging*. San Diego: Elsevier Academic Press, p.239-262, 2005.

HENRIQUES, G. S.; UNICKI, P. C.; IBANEZ, F. S.; SIMEONE, M. L. F. A farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata*) como componentede uma mistura protéica em dieta semipurificada e seus reflexos sobre a colesterolemia e a trigliceridemia em ratos. *Revista do Médico residente, Curitiba*, v.11 , abril-junho, 2009.

IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 1533- 1541, 2001.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KOKOSZKA, S., DEBEAUFORT, F., HAMBLETON, A., LENART, A., & VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 11(3), p. 503-510, 2010.

KIM J. H., LEE S. B., KIM, S. J., LEE, Y. M. Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly (Nisopropylacrylamide) hydrogels. *Polymer*, n.43, p.7549-7558, 2002.

KIM, J.O. et al. Development of polyvinyl alcohol-sodium alginate gel-matrixbased wound dressing system containing nitrofurazone. ***International Journal of Pharmaceutics***, v.359, p.79–86, 2008.

LACROIX, M.; TIEN, L. C. Edible films and coatings from non-starch polysaccharides. Ed. HAN, J. H. In: *Innovations and Food Packaging*.Elsevier, 2005.

LEAL, A.S. **Obtenção e caracterização de filmes a base de mesocarpo de babaçu e carboximetilcelulose para fins biotecnológicos**. 133 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Piauí, 2017.

LEE, Y.; HWANG, K. Skin thickness of Korean adults, *Surg. Radiol. Anat.* 24 (2002)183-189.
Naseri, N.; Mathew, A. P.; Girandon, L.; Fréolich, M.; Oksman, K. *Cellulose* 2015, 22, 521.

LEE, M.S. et al. Preparation and characterization of small intestinal submucosa coated with alginate/gelatin as a wound dressing. **Key Engineering Materials**, v.342, p.69–72, 2007.

LIAKOS, I. et al. All-natural composite wound dressing films of essential oils encapsulated in sodium alginate with antimicrobial properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v.463, p.137–145, 2014.

LIMA, A. M.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. *Química Nova*, v. 30, p. 832-837, 2007.

LOPES, O.C. & SCHUCHARDT, U.F.F. 1983. In: ALBIERO, D. ;MACIEL, A. J. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. *Acta Amazônica*, Manaus, v.37, n.3, p.337-346, 2007.

LORENZI, H.; SOUSA, H. M.; COSTA, J. T de M.; CERQUEIRA, L.S.C., BEHR, N. V. *Palmeiras no Brasil: exóticas e nativas*. p.303, 1996.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

McHUGH, D. J. 1987. **Production, properties and uses of Alginates**. In: **FAO Fisheries Technical Papers**, p. 58-115.

MELO, Luzia Pimenta de et al. **Análises físico-químicas do pão enriquecido com mesocarpo de babaçu**. In: II CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, João Pessoa – PB, 2007. Disponível em: Acesso em: 30 ago. 2011.

MOGOSANU, G.D.; GRUMEZESCU, A.M., Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing. **International Journal of Pharmaceutics**, v.463, p.127– 136, 2014.

MONTGOMERY, D.E. *Introduction to Statistical Quality Control*. Sixth edition New York: John Wiley and Sons, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA F.; LAURINDO J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 82–87, 2008.

OAKENFULL, D. Gelling agents *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Boca Raton, v. 26, n. 1, p. 1-21, 1987.

OLIVEIRA, T. M., SOARES, N. F. F., PEREIRA, R. M., FRAGA, K. F, Development and evaluation of antimicrobial Natamycin – incorporated film in gorgonzola cheese conservation. *Packaging Technology and Science*, v.20, n.2, p.147-153, 2007.

ONSØYEN, E. Alginates. In: IMENSON, A. Thickening and gelling agents for food. Cap.11. 2 ed. London: Blackie Academic & Professional. p.230-260. 1997.

PAVLATH, A. E., GOSSET, C., CAMIRAND, W., ROBERTSON, G. H. Ionomeric films of alginic acid. *Journal of Food Science*, v.64, p.61–63, 1999.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M M, Mansur, H S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Editora: Cultura Médica, RJ, Brasil, 2012.

PARRIS, N., COFFIN, D. R., REMON, F. J., PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.43, p.1432-1435, 1995.

PINHEIRO & FRAZÃO, 1995; In: MACHADO, G.C.; CHAVES, J.B.P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. Viçosa: Revista Ceres, julho-agosto 2006. p. 463- 470.

PINTO, A. **Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial de produtos não madeireiros: açaí, andiroba, babaçu, castanha-do-brasil, copaíba e unha-de-gato**. Disponível em: <http://www.bc.ufra.edu.br/handler.php?module=gnuteca&action=main:pesquisa:detalhes&item=47038&frm_etiqueta=245.a&frm_genero=&frm_conteudo=boas+práticas+para+manejo+florestal+e+agroindustrial+de+produtos+não+madeireiros&frm_conteudo2=&frm_operador=>. Acesso em: 8 jul. 2019.

PYLA, R. et al. Enhanced antimicrobial activity of starch-based film impregnated with thermally processed tannic acid, a strong antioxidant. **International Journal of Food Microbiology**, v. 137, n. 2, p. 154–160, 2010.

RINAUDO, M., Review: Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials, *Polymer International*, v. 57, p. 397-430, 2008.

ROSA, 1986. In: MACHADO, G.C.; CHAVES, J.B.P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. Viçosa: Revista Ceres, julho-agosto 2006. p. 463 - 470.

ROSA, J. M.; BONATO, L.B.; MANCUSO, C.B.; MARTINELLI, L.; OKURA, M.H.; MALPASS, G.R.P.; GRANTO, A.C. Antimicrobial wound dressing films containing essential oils and oleoresins of pepper encapsulated in sodium alginate films. **Ciência Rural**, v. 48, 2018.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v.37, n.3, p.323-330, 2004.

SACHAN, N.K. et al. Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery. **Journal of Pharmacy Research**, v.2, p.1191–1199, 2009.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 30, p. 835 – 845, 2013.

SANTANA, A. A. Influência de características físicas e químicas de plastificantes na confecção e no comportamento estrutural e higroscópico de filmes de alginato de cálcio. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de mestrado, 2010.

SHIH, F. F. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. *Cereal Chemistry*, v.73, n.3, p.406-409. 1996.

SILVA, I. et al. Noções sobre o organismo humano e utilização de plantas medicinais, 2. ed. Cascavel: Educativa, 1996.

SILVA, J. C.; BARRICHELO, L. E. G. BRITO, J. O. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de carvão vegetal. *IPEF*, n.34, p.31-34, dez.1986.

SILVA, B. P. DA; PARENTE, J. P. An anti-inflammatory and immunomodulatory polysaccharide from *Orbignya phalerata*. **Fitoterapia**, v. 72, n. 8, p. 887–893, 2001.

SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids*, v. 15, n. 4-6, p. 377-382, 2001.

SOTHORNVIT, R., KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. Ed. HAN, J. H. In: Innovations in Food Packaging. Elsevier, 2005.

SOUSA, C. A., JUNIOR, M. A. L., Ferreira, R. L. C. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. Revista Ceres, Vol. 59 n. 3 Viçosa. Maio/Junho de 2012.

SRIAMORNSAK, P., KENNEDY, R. A. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. International Journal of Pharmaceutics, v.358, p.205-213, 2008.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. Trends in Food Science & Technology. v.14, n.3, p.71-78, 2003.

THOMAS, A. et al. Alginates from wound dressings activate human macrophages to secrete tumour necrosis factor- α . **Biomaterials**, v.21, p.1797–1802, 2000.

WALPOLE, R. E., MYERS, R.H., MYERS, S. L., YE, K. Probabilidade e Estatística para engenharia e ciências. [Tradução Vianna, L. F. P.]. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

WANDECK, 1995. In: MACHADO, G.C.; CHAVES, J.B.P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. Viçosa: Revista Ceres, julho-agosto 2006. p. 463 - 470.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Processo de produção de filmes plásticos ativos biodegradáveis de alginato de cálcio de baixa solubilidade. Pedido de Privilégio de Patente. INPI, Prot. 01850064015 - 12/2005.

ZACTITI, E. M., KIECKBUSCH, T. G. Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree. Journal of Food Engineering, v. 77, p. 462-467, 2006.