



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CAMPUS CARAÚBAS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

CLEITON FERREIRA DANTAS

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA-FÉCULA
DE MANDIOCA PARA RECOBRIMENTO DE FRUTAS.**

CARAÚBAS - RN

2023

CLEITON FERREIRA DANTAS

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA-FÉCULA
DE MANDIOCA PARA RECOBRIMENTO DE FRUTAS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Caraúbas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Profa. Dra. Guymmann Clay da Silva – UFERSA.

CARAÚBAS - RN

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

FF383 Ferreira, Cleiton.
f Formulação e caracterização de filmes de
 quitosana-fécula de mandioca para recobrimento
 de frutas / Cleiton Ferreira. - 2023.
 63 f. : il.

 Orientadora: Guymmann Clay da Silva.
 Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2023.

 1. Biopolímeros. 2. Quitosana. 3. Fécula de
mandioca. 4. Filmes poliméricos. I. Clay da
Silva, Guymmann , orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo) autor(a).

Biblioteca Campus Caraúbas
Bibliotecária: Dalvanira Brito Rodrigues
CRB: 15/700

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

CLEITON FERREIRA DANTAS

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA-
FÉCULA DE MANDIOCA PARA RECOBRIMENTO DE FRUTAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Ciência e
Tecnologia da Universidade Federal
Rural do Semi-Árido (UFERSA),
Campus Caraúbas, como parte dos
requisitos para obtenção do Título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Guymmann
Clay da Silva – UFERSA.

Defendida em: 11/10/2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



GUYMMANN CLAY DA SILVA
Data: 18/10/2023 13:14:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Guymmann Clay da Silva - UFERSA
Orientadora – Presidente

Documento assinado digitalmente



WYSLLEY DOUGLAS ALVES PAIVA
Data: 16/10/2023 15:59:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Me. Wysley Douglas de Paiva - IFRN
Primeiro membro

Documento assinado digitalmente



JOE VITOR ALVES DO NASCIMENTO
Data: 16/10/2023 13:05:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Me. Vítor Alves do Nascimento - UFERSA
Segundo Membro

CARAÚBAS – RN

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha profunda gratidão a Deus, pois reconheço que sem sua orientação e amparo, minha jornada seria vazia e desprovida de propósito. Agradeço por sua constante presença, que nunca me permitiu desistir nos momentos mais desafiadores, mesmo quando eu, por vezes, dei razões para o contrário. Sua bênção esteve sempre sobre mim, independentemente das escolhas que fiz.

Em seguida, quero estender meus agradecimentos à minha família, um pilar fundamental em minha vida, por seu apoio inabalável em todas as fases da minha jornada. Especialmente, desejo expressar minha admiração e orgulho por meu pai, Cleidenor Sampaio Dantas, e minha querida mãe, Marliete Moreira Ferreira, que me guiaram pelo melhor caminho e me ensinaram a ser um homem melhor a cada dia. Suas lições e cuidados inestimáveis moldaram meu caráter e fortaleceram minha determinação em busca dos meus objetivos. Agradeço por nunca terem me deixado faltar nada e por serem exemplos vivos da importância da dedicação diária na busca de metas.

Não posso deixar de expressar minha imensa gratidão à minha namorada, Franciane Silva, que tem sido minha constante companheira nesta jornada, acompanhando de perto cada desafio e obstáculo que enfrentei. Ela não apenas me aconselhou e apoiou de forma que nem sei como agradecer, mas também contribuiu significativamente para a minha evolução como homem, graças ao seu amor e carinho. Além disso, agradeço aos meus irmãos caçulas, Gleison Ferreira e Marlon Cleber, que continuam a inspirar-me a ser um irmão mais comprometido e responsável.

Não posso deixar de estender este agradecimento aos amigos que, de diversas maneiras, contribuíram para o meu desenvolvimento, seja por meio de lições valiosas, broncas construtivas, conversas significativas, risadas compartilhadas ou pela atmosfera leve que trouxeram à minha vida. Ao longo destes anos, eles foram pessoas de extrema importância, com quem compartilhei medos, conquistas e, é claro, inúmeras noites resolvendo listas de exercícios. Sua união, comprometimento, lealdade, companheirismo e carinho não têm preço.

Gostaria de destacar em especial Guilherme, meu parceiro de laboratório, que esteve sempre presente para me apoiar. Seu carisma é capaz de arrancar sorrisos de todos ao seu redor, e sua forma única de demonstrar afeto e sua habilidade em se conectar com as pessoas são verdadeiros tesouros.

A Lucas Edson, com sua personalidade marcante e histórias que nos enchem de alegria, agradeço por seu senso de justiça e responsabilidade. A todos os amigos que contribuíram, direta ou indiretamente, para o meu trabalho, meu profundo agradecimento.

Agradeço, igualmente, à minha orientadora, Guymmann Clay da Silva, por sua paciência, acolhimento e pelos inestimáveis ensinamentos que me proporcionou ao longo do caminho. Sua dedicação e atenção foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico.

Além disso, quero expressar minha gratidão a professora Adiana Nascimento Silva e todos aqueles que colaboraram e ofereceram suporte durante a realização dos experimentos, aos técnicos pelo seu auxílio e aos seguranças e terceirizados que sempre estenderam a mão, mesmo nos finais de semana.

Por fim, agradeço à banca avaliadora pelo tempo e consideração dedicados à leitura e avaliação do meu trabalho. Seu comprometimento e contribuição são de extrema importância para o enriquecimento desse trabalho.

“Porque dele, e por ele, e para ele, são
todas as coisas; glória, pois, a ele
eternamente. Amém.”

Romanos 11:36

RESUMO

Na indústria alimentícia, ocorrem grandes perdas e desperdícios de alimentos, totalizando cerca de 1,3 bilhões de toneladas por ano globalmente, com as maiores perdas ocorrendo em frutas e legumes, chegando a 0,50 bilhões de toneladas por ano. Além disso, a questão ambiental é agravada pelo uso de embalagens feitas de polímeros sintéticos à base de petróleo, cujo descarte é prejudicial ao meio ambiente. A substituição parcial desses materiais por polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis pode reduzir as perdas pós-colheita e os impactos ambientais. Uma solução promissora para prolongar a vida útil dos alimentos é o uso de filmes comestíveis feitos de biopolímeros, que são finas camadas aplicadas nos alimentos, criando uma barreira contra o ambiente externo e protegendo os produtos alimentares. Objetivo desse trabalho é formular filmes comestíveis feitos a partir de combinações de Quitosana e Fécula de Mandioca para revestir frutas. Inicialmente foi feita a purificação da quitosana, depois a caracterização da quitosana através da determinação do teor de sólidos, determinação do grau de desacetilação e determinação da massa molar média, em seguida foi feita a formulação e a caracterização dos filmes poliméricos de quitosana e fécula de mandioca. Na caracterização da quitosana, os parâmetros de teor de sólidos, grau de desacetilação e massa molar média corresponderam aos valores da literatura. Foram formulados cinco tipos de filmes, mas não foi possível caracterizar todos. Os filmes contendo quitosana exibiram uma tonalidade amarelada, devido à cor natural do pó de quitosana, enquanto os filmes à base de fécula eram mais transparentes. No geral, a criação de misturas biodegradáveis é de grande importância, permitindo o desenvolvimento de materiais sustentáveis para o futuro e a utilização de resíduos alimentícios que, de outra forma, seriam descartados.

Palavras-chave: Biopolímeros; Quitosana; Filmes poliméricos; Fécula de mandioca.

ABSTRACT

In the food industry, there are significant losses and food waste, totaling approximately 1.3 billion tons annually worldwide, with the largest losses occurring in fruits and vegetables, reaching 0.5 billion tons per year. Furthermore, the environmental issue is exacerbated by the use of packaging made from petroleum-based synthetic polymers, which are harmful to the environment when discarded. The partial replacement of these materials with biodegradable polymers derived from renewable sources can reduce post-harvest losses and environmental impacts. A promising solution to extend the shelf life of food is the use of edible films made from biopolymers, which are thin layers applied to food, creating a barrier against the external environment and protecting food products. The objective of this work is to formulate edible films made from combinations of Chitosan and Cassava Starch to coat fruits. Initially, chitosan was purified, followed by chitosan characterization through the determination of solid content, degree of deacetylation, and average molecular weight. Subsequently, the formulation and characterization of chitosan and cassava starch polymeric films were performed. In the chitosan characterization, the parameters of solid content, degree of deacetylation, and average molecular weight matched the literature values. Five types of films were formulated, but not all could be characterized. Chitosan-containing films exhibited a yellowish hue due to the natural color of chitosan powder, while starch-based films were more transparent. Overall, the development of biodegradable blends is of great importance, enabling the creation of sustainable materials for the future and the utilization of food waste that would otherwise be discarded.

Keywords: Biopolymers; Chitosan; Polymeric films; Cassava starch;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da quitina transformada em quitosana	19
Figura 2 - Processo de preparação da quitosana.....	27
Figura 3 - Processo de precipitação da quitosana	28
Figura 4 - Esquema da determinação do grau de desacetilação	30
Figura 5 - Esquema de execução da técnica de viscosimetria capilar.....	32
Figura 6 - Produção da solução filmogênica	36
Figura 7 - Ajuste do pH da solução filmogênica	37
Figura 8 – Solução de quitosana despejada em placas de Petri.....	38
Figura 9 – Solução filmogênica de fécula, despejada em placas de Petri.....	39
Figura 10 - Solução filmogênica 50 % de quitosana com adição de 50 % fécula de mandioca.	40
Figura 11 – Filmes em placas de Petri	41
Figura 12 - Retirada dos filmes das placas.....	42
Figura 13 - Filmes lavados com água destilada e deixados em hidratação para evitar a degradação.....	42
Figura 14 - Determinação da espessura dos filmes com o uso de um micrômetro digital.....	44
Figura 15 – Filmes em processo de secagem em temperatura ambiente.	45
Figura 16 – Microscópio óptico usado para observação e obtenção das imagens.....	45
Figura 17 – Amostras dos filmes na estufa	46
Figura 18 – Cuva em função do volume de NaOH.....	48
Figura 19 - Viscosidade relativa em função da concentração de quitosana.....	50
Figura 20 - Viscosidade reduzida e inerente em função da concentração de quitosana	52
Figura 21 – Imagens da aparência óptica do filme 100% Quitosana.....	55
Figura 22 – Imagens da aparência óptica do filme 70% Quitosana 30 % fécula.	56
Figura 23 – Imagens da aparência óptica do filme 50% Quitosana 50 % fécula.	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	–	Materiais usados.....	25
Quadro 2	–	Reagentes utilizados na atual pesquisa	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Combinações pré-estabelecidas.....	35
Tabela 2	–	Resultados da análise de teor de sólidos da quitosana.....	47
Tabela 3	–	Valores obtidos das viscosidades da solução de quitosana.....	51
Tabela 4	–	Resultados da análise de teor de sólidos dos filmes.....	53
Tabela 5	–	Dados obtidos para determinar a espessura de cada filme.	54
Tabela 6	–	Dados para o cálculo da solubilidade em água	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 FILMES POLIMÉRICOS COMESTÍVEIS A BASE DE POLISSACARÍDEOS..	18
3.2 QUITOSANA	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	20
3.3.1 Determinação do Grau de Desacetilação	20
3.3.2 Determinação da Massa Molar Média.....	21
3.3.3 Determinação do Teor de Sólidos.....	22
3.4 FÉCULA DE MANDIOCA.....	22
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	23
3.5.1 Solubilidade em Água.....	23
3.5.2 Microscopia Óptica.....	24
3.5.3 Espessura	24
4. MATERIAIS E METODOS.....	25
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	25
4.2 MÉTODOS	27
4.2.1 Purificação da quitosana	27
4.2.2 Caracterização da Quitosana	29
4.2.2.1 Determinação do teor de sólidos	29
4.2.2.2 Determinação do grau de desacetilação quitosana	29
4.2.2.3 Determinação da massa molar média	32
4.2.3 Produção dos Filmes.....	35

4.2.3.1	Soluções filmogênicas	36
4.2.3.1.1	Solução filmogênica de 100 % quitosana.....	36
4.2.3.1.2	Solução filmogênica de 100 % fécula de mandioca.....	38
4.2.3.1.3	Solução filmogênica de quitosana com adição de fécula de mandioca..	39
4.2.4	Obtenção dos filmes	40
4.2.5	Caracterização dos filmes.....	43
4.2.5.1	Determinação do Teor de sólidos.....	43
4.2.5.2	Espessura.....	43
4.2.5.3	Microscopia Óptica.....	44
4.2.5.4	Solubilidade em Água.....	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	47
5.1.1	Determinação do teor de sólidos.....	47
5.1.2	Determinação do grau de desacetilação	48
5.1.3	Determinação da massa molar média	50
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	53
5.2.1	Determinação do teor de sólidos.....	53
5.2.2	Espessura	54
5.2.3	Microscopia Óptica.....	55
5.2.4	Solubilidade em Água	57
6.	CONCLUSÕES.....	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia observou-se um grande volume de resíduos gerados por percas e desperdícios que ocorrem nos alimentos produzidos para o consumo humano, que é cerca de 1,3 bilhões de toneladas por ano a nível mundial, sendo principalmente em frutas e legumes as maiores percas chegando a uma média de 0,50 bilhões por ano (ANDRADE *et al.*, 2016).

Além disso, a maioria dos materiais de embalagem de alimentos é fabricada usando polímeros sintéticos à base de petróleo, e seu descarte se torna um grave problema ambiental. A substituição, inicialmente parcial, destes materiais por polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis poderia reduzir as percas pós-colheita e consequentemente os impactos ambientais (LUCHESE *et al.*, 2015).

Filmes comestíveis produzidos com biopolímeros podem ser uma alternativa eficiente para o prolongamento da vida útil dos alimentos. Esses filmes são finas camadas de materiais aplicadas nos alimentos, que agem como uma barreira ao ambiente externo, protegendo produtos alimentares e estendendo sua vida útil (FAKHOURI *et al.*, 2015).

Os polissacarídeos são biopolímeros amplamente utilizados para a obtenção de filmes comestíveis, devido principalmente às barreiras de dióxido de carbono, eficazes na proteção entre as trocas gasosas e na barreira contra as taxas de reações oxidativas, no entanto são bastante hidrofílicos (ALVES *et al.*, 2010). Estes estão sendo estudados como bons candidatos, devido às suas propriedades e estruturas de redes poliméricas. Obtidas a partir de polissacarídeos dependem principalmente da existência de interações intermoleculares (LEWANDOWSKA *et al.*, 2015).

Atualmente, os polímeros desempenham um papel fundamental em uma ampla variedade de setores industriais, graças às suas propriedades inerentes que os tornam indispensáveis na sociedade contemporânea. Polímeros são macromoléculas, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, compostos por unidades estruturais repetidas (AKCELRUD, 2007).

Eles são onipresentes em várias indústrias, abrangendo a fabricação de plásticos, embalagens, utensílios domésticos, eletrodomésticos, lentes de contato, próteses, automóveis, brinquedos, bem como na produção de embalagens para frutas, vegetais, óleos, sucos, detergentes, produtos cosméticos e muitos outros itens que fazem parte do cotidiano (MORASSI, 2013).

Dentro dessa ampla gama de polímeros, merecem destaque a fécula de mandioca e a quitosana, polímeros naturais notáveis por serem não tóxicos, biodegradáveis e provenientes de fontes naturais. A quitosana é um polissacarídeo obtido pela desacetilação da quitina, extraída das carcaças de crustáceos, com milhões de toneladas processadas anualmente devido à pesca. Portanto, existe a necessidade de buscar métodos benéficos para sua aplicação e resultados desejados, destacando-se a fotocatalise como uma abordagem eficaz. Isso ocorre devido à facilidade de ativação por radiação solar e à alta estabilidade que a fotocatalise oferece (SANTANA, et al., 2003).

Nos estudos e desenvolvimento de filmes poliméricos, é comum a utilização de duas variedades de polímeros na mistura, mas a combinação de múltiplos polímeros é uma possibilidade a ser explorada. Este trabalho, tem como objetivo o desenvolvimento e avaliação de biofilmes comestíveis produzidos por meio de misturas poliméricas de polissacarídeos naturais, com a finalidade de empregá-los como revestimentos para frutas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Formular filmes comestíveis feitos a partir de combinações de Quitosana e Fécula de Mandioca para revestir frutas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar a quitosana;
- Caracterizar a quitosana via teor de sólidos, grau de desacetilação e massa molar média;
- Elaborar filmes quitosana/fécula de mandioca a diferentes concentrações;
- Caracterizar os filmes via teor de sólidos, solubilidade, microscopia óptica e espessura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será dissertado uma revisão de alguns conceitos, abordando assuntos como os principais polímeros utilizados nesse trabalho, bem como a suas propriedades.

3.1 FILMES POLIMÉRICOS COMESTÍVEIS A BASE DE POLISSACARÍDEOS

Filmes e revestimentos biodegradáveis representam uma alternativa interessante aos materiais plásticos convencionais, razão pela qual, vários biopolímeros têm sido explorados para desenvolver materiais para a embalagem de alimentos (ATARÉS & CHIRALT, 2016). Essas embalagens protegem os produtos do ambiente e aumentam a vida útil dos produtos (COSTA *et al.*, 2018).

Os biofilmes são finas camadas, que uma vez formadas podem ser colocadas sobre ou entre componentes alimentares, enquanto que um revestimento comestível é formado como um revestimento num produto alimentar (FAKHOURI *et al.*, 2015; ATARÉS & CHIRALT, 2016). A seleção de filmes comestíveis deve ser orientada pelas suas propriedades distintas. O foco principal no desenvolvimento desses filmes ou de misturas que combinam as vantagens de diferentes componentes reside nas forças e fraquezas das propriedades individuais. Isso frequentemente envolve a combinação de dois ou mais biopolímeros para obter resultados desejados.

Os materiais mais comuns para a formulação de filmes e revestimentos comestíveis / biodegradáveis são polissacarídeos, proteínas e lipídios, e a combinação destes permite a produção de misturas de características melhoradas (ATARÉS & CHIRALT, 2016).

Os polissacarídeos oferecem várias vantagens para a substituição de polímeros sintéticos nas indústrias plásticas devido a sua não toxicidade, biodegradabilidade e disponibilidade (MENDES *et al.*, 2016).

Os polissacarídeos mais estudados para a fabricação de filmes comestíveis e materiais de embalagem são a quitosana, amidos e fécula e pectina, porém alginatos, celulose modificada, e a xiloglucana de tamarindo também vêm sendo estudadas (DELGADO *et al.*, 2016).

As aplicações de filmes à base de polissacarídeos em produtos alimentícios podem oferecer novas oportunidades para desenvolver novos sistemas de embalagens de alimentos (CAZÓN *et al.*, 2016).

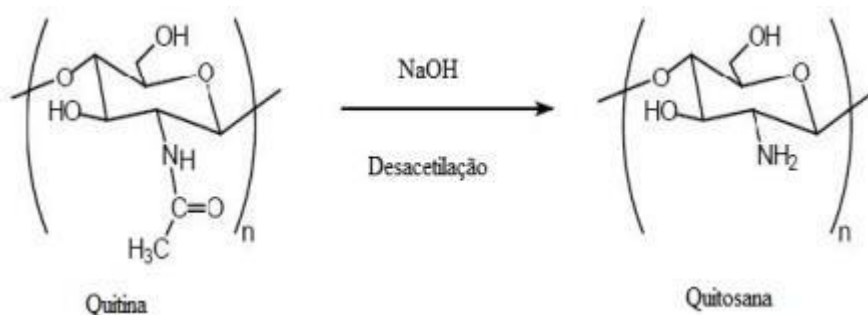
3.2 QUITOSANA

A descoberta da quitosana se deu em meados do século XIX, onde Rouget estudava e discutia sobre a desacetilação da quitina, devido a isso no ano de 1859 descobriu-se esse novo material (TAVARES, 2011). A quitosana é um biopolímero criado a partir da desacetilação da quitina. (GUIBAL, 2004). Ele é um polissacarídeo que pode ser encontrado em abundância na natureza em carapaças de crustáceos, também achados em alguns insetos, moluscos, entre outros.

Além disso, a quitosana pode passar por diversos processos químicos como sulfonação, acilação, amidação, entre outras, pois a sua matriz polimérica tem vários grupos amino que permitem introduzir novos grupos em sua estrutura (SUN e WANG, 2006). Tanto os benefícios da quitosana pelos processos químicos quanto os físicos tem objetivos sucintos como, aumentar a estabilidade química, aumentar a resistência a biodegradação, diminuir a solubilidade dos ácidos e aumentar a adsorção (NGAH *et al.*, 2005).

A quitosana, poli[β -(1 $\rightarrow$ 4) -2-amino-2-dioxi-D-glicopirranase], é um polissacarídeo de cadeia linear sendo representada pela fórmula geral $[C_6H_{11}O_4N]_n$, onde $-n$ indica o grau de polimerização da quitosana. Apesar de ocorrer naturalmente nas paredes celulares de alguns poucos tipos de fungos, tem a sua obtenção associada principalmente pela desacetilação alcalina da quitina (Figura 1), um dos biopolímeros mais abundantes da natureza sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos (KUBOTA *et al.*, 2000; BORNET; TEISSEDRE, 2008).

Figura 1- Estrutura da quitina transformada em quitosana.



Fonte: Battisti; Campana-Filho (2008).

A estrutura da quitosana é formada por duas unidades monoméricas distintas, 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (N-acetil-glicosamina) e 2-amino-2-desoxi-D-

glicopirranose (D-glicosamina), que correspondem às unidades acetiladas e desacetiladas, respectivamente. Na formação das cadeias poliméricas os dois tipos de monômeros, unidos através de ligações glicosídicas β -(1 $\rightarrow$ 4), são distribuídos aleatoriamente sobre a estrutura (LI *et al.*, 2005; HERNÁNDEZ *et al.*, 2008).

Por ser um produto de baixo custo, renovável e biodegradável, a quitosana é um polímero com grande potencial para produção de embalagens devido à sua excelente capacidade de formação de filmes e boas propriedades mecânicas (BANGYEKAN *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2012). Vários estudos têm relatado a elaboração de filmes biodegradáveis à base de quitosana para aplicação em embalagens de alimentos (DIAS *et al.*, 2014; BROEK *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2017; WANG; JING, 2017).

De acordo com uma pesquisa sobre polímeros, foi observado que esse material exibe diversos comportamentos associados à sua solubilidade, dependendo do pH do meio em que se encontra. Isso significa que, dependendo das condições, é viável criar filmes comestíveis simplesmente adicionando um solvente específico. (ASSIS, 2008).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

Vários parâmetros da quitosana precisam ser avaliados para determinar a qualidade desse polímero. Dentre esses parâmetros essenciais estão o grau de desacetilação, a massa molar média e o teor de sólidos. Portanto, para entender a origem e a qualidade do produto em uso, é necessário realizar esses testes. Conforme destacado por Bezerra (2011), essas características podem ser sensivelmente influenciadas pelo método de obtenção da quitosana. (BEZERRA, 2011).

3.3.1 Determinação do Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação é definido pelo o número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica, podendo ser determinado por titulação condutimétrica (SANTOS *et al.*, 2003).

Essa técnica é baseada na troca de íons durante a titulação em uma faixa definida de condutividade. Isso acontece, pois a quitosana deve estar dissolvida em um determinado ácido

de concentração conhecida e ser titulada com uma determinada base padronizada, durante esse processo ocorre a variação da condutividade que é facilmente identificada (BRANCO, 2014).

A técnica utilizada foi adaptada a partir de Fernandes (2004), onde a partir dos dados obtidos é possível plotar o gráfico relacionando a condutividade com o volume de base utilizado na titulação. Para Fernandes (2004), para que a quitosana seja considerado um polímero o seu grau de desacetilação tem que apresentar valores superiores a 50 %. Já para Canella e Garcia (2001), pode-se considerar quitosana um polímero que tem grau de desacetilação entre 70 % e 95 %.

3.3.2 Determinação da Massa Molar Média

A massa molar média pode ser determinada a partir da técnica de viscosimetria capilar adaptada de Signini e Campana Filho (SIGNINI & CAMPANA, 1998), essa técnica consegue estabelecer informações da massa molar de polímero específico a partir de soluções diluídas do mesmo utilizando a viscosidade intrínseca dessa substância.

A viscosidade de um composto está relacionada com as interações das moléculas, nesse caso, macromoléculas poliméricas e com a resistência ao escoamento. Logo, quanto maior a massa molar de composto e as forças intermoleculares, maior será a viscosidade (BROWN, 2005).

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de soluções poliméricas é um dos parâmetros mais importante para obter informações a respeito da expansão do novelo polimérico, em relação ao solvente puro, pois a mesma estima o comportamento de uma única cadeia polimérica em solução, uma vez que a viscosidade intrínseca é a viscosidade reduzida no limite quando a concentração tende a zero (DOS SANTOS, 2007).

Para encontrar a viscosidade intrínseca, deve-se encontrar outros parâmetros, como a viscosidade relativa (η_r), a viscosidade específica (η_{sp}), a viscosidade reduzida (η_{red}) e a viscosidade inerente (η_{iner}), as quais variam de acordo com a concentração da solução.

3.3.3 Determinação do Teor de Sólidos

O teor de sólidos, que representa a massa real da amostra após a remoção de água e outras substâncias por meio de secagem, é uma característica crucial na análise da quitosana (BRANCO, 2014). Em um estudo sobre a adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana, Caroni (CARONI, 2009) alcançou um teor de sólidos superior a 89,0%. Outros pesquisadores, como Tavares (TAVARES, 2011) e Branco (BRANCO, 2014), obtiveram valores de 85% e 86,31%, respectivamente.

3.4 FÉCULA DE MANDIOCA

Segundo a Embrapa, a fécula, também conhecida como goma, amido ou polvilho doce, é um pó fino de coloração branca, que não possui aroma nem sabor, sendo versátil, e tem mais de 800 aplicações distintas. A principal aplicação da fécula de mandioca está concentrada na indústria, com destaque para setores como o têxtil, de papel, de adesivos, de tintas, de produtos cárneos processados, de fabricação de cerveja e na produção de alimentos. Além disso, essa versátil substância encontra uso na indústria petrolífera, onde é empregada nas brocas de perfuração de poços, e também desempenha um papel importante na fabricação de embalagens biodegradáveis, substituindo materiais derivados do petróleo.

O amido ou fécula de mandioca é um polímero natural proveniente de recursos renováveis, abundante e de baixo custo, com comportamento termoplástico, de elevado peso molecular (MARAN *et al.*, 2013; SELIGRA *et al.*, 2016).

A fécula consiste principalmente em cadeias de amilose lineares, contendo aproximadamente 99% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4), e amilopectina ramificada, constituída por 95% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 4) e 5% de ligações glicosídicas α (1 $\rightarrow$ 6), com proporções variando conforme a fonte vegetal (MENDES *et al.*, 2016; AZEVEDO *et al.*, 2017). As características relacionadas à formação de filmes, à barreira e à resistência mecânica, bem como às condições de processamento, estão intrinsecamente ligadas à relação entre amilose e amilopectina, sendo que, de modo geral, um aumento na quantidade de amilose resulta no aprimoramento das propriedades mencionadas (MENDES *et al.*, 2016). A mandioca, entre outros vegetais, desempenha um papel significativo como fonte de amido, especialmente no Brasil, o segundo maior produtor mundial. A fécula de mandioca é apreciada por sua

transparência, baixa temperatura de gelatinização e notável estabilidade ao gel (FAKHOURY *et al.*, 2012).

No entanto, os filmes feitos de fécula têm restrições tecnológicas devido ao seu caráter hidrofílico e sua fragilidade levarem a materiais com baixas propriedades de barreira a umidade, e alta sensibilidade à água, limitando sua aplicação como embalagem alternativa (SELIGRA *et al.*, 2016). A fim de superar ou minimizar estas desvantagens, o amido pode ser misturado a outros polímeros tanto sintéticos como naturais (MENDES *et al.*, 2016; AZEVEDO *et al.*, 2017).

O amido pode ser amplamente modificado por métodos físicos, químicos ou enzimáticos, assim como a combinação destes processos. Os processos de modificação químicos mais comuns são tratamento ácido, reação de reticulação, oxidação e substituição, incluindo esterificação (FAKHOURY *et al.*, 2012; LUCHESE *et al.*, 2015).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As características e propriedades dos filmes poliméricos variam de acordo com o tipo de polímero utilizado, o processo de fabricação, a formulação e a técnica de secagem empregados. Essas variações podem ser observadas em aspectos físico-químicos, os quais serão discutidos a seguir.

3.5.1 Solubilidade em Água

A solubilidade é a característica física das substâncias que determina se elas podem ou não se dissolver em um líquido específico. A dissolução química, por sua vez, é o procedimento pelo qual o soluto se dispersa em um solvente, resultando na formação de uma solução ou mistura homogênea.

A solubilidade em água está ligada à resistência do material à água e é determinada por sua estrutura química. Compreender a solubilidade em água é fundamental, pois serve como um parâmetro para definir suas possíveis aplicações.

3.5.2 Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica consiste na ampliação de imagens usando luz que, ao incidir na amostra, passa através de um conjunto de lentes objetivas (que formam e ampliam a imagem) e oculares (que a aumentam). O microscópio óptico de luz transmitida está equipado com lentes objetivas de 4, 10, 40 e 100, que proporcionam ampliações aproximadas de 40x, 100x, 400x e 1000x, respectivamente.

O microscópio óptico pode ser empregado para avaliar a misturabilidade entre os filmes por meio da análise das imagens, considerando características como relevo e contorno dos grãos.

3.5.3 Espessura

A espessura é um parâmetro de suma relevância devido ao seu impacto direto sobre outras propriedades funcionais dos filmes. Pode-se definir a espessura como a medida da distância perpendicular entre duas superfícies do material. Manter o controle da espessura é crucial para assegurar a uniformidade dos filmes.

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

4. MATERIAIS E METODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Toda a análise foi realizada no laboratório de materiais, Bloco das Engenharias, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA campus Caraúbas, no estado do Rio Grande do Norte – RN. Para a realização desse trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes. Mostrados nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1 - Materiais usados

Equipamentos	Fabricantes
Agitador Magnético	Quimis Modelo 0261M23
Agitador Mecânico	EduTec Modelo EEQ-9034
Aquário	
Balança Analítica	Shimadzu Modelo AUY220
Banho-Maria	Nova Instruments
Condutivímetro	MS TecnoPon® Instrumentação Modelo mCA 150
Dessecador de Vidro	
Placas de Petri	
Estufa	SOLAB Modelo SL-102
Filtro Permanente 103	FILTRONS
Termômetro	
pHmetro	pHmeter Modelo JK-PHM-005
Viscosímetro Ubbelohde 1C	QUALIVIDROS
Microscópio Óptico	Nikon Modelo MA-SR-N Eclipse
Micrômetro Digital (Outside 25 x 0.001 mm)	ELETRONIC OUTSIDE

Fonte: Autoria própria (2023).

Quadro 2 - Reagentes utilizados na atual pesquisa.

Reagentes	Fabricantes
Acetato de Sódio (P.A., 99 %)	Impex
Ácido Acético (P.A., 99,7 %)	Impex
Álcool Etílico (P.A)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA
Biftalato de Potássio	Vetec
Fenofaleína 1 %	
Hidróxido de Sódio (P.A., 99 %)	Aphatec Química Fina
Hidróxido de amônio	P.A. Aphatec Química Fina
Quitosana Comercial	Polymar [®]
Fécula de Mandioca Comercial	
Glicerina Bidestilada	ALMAD

Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Purificação da quitosana

Uma massa de 20 g de quitosana comercial foi pesada e dissolvida em 1000 ml de uma solução de ácido acético (CH_3COOH) a 0,5 mol/L sob agitação constante por 24 horas utilizando um agitador mecânico. Que pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Processo de preparação da quitosana



Fonte: Autoria própria (2023).

Logo após, foi adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH) PA, onde ocorreu a precipitação completa da quitosana purificada como mostra a Figura 3. Em seguida o material foi lavado 5 vezes com água destilada sempre com a utilização de um filtro até que o pH da água de lavagem ficasse aproximadamente 6 (seis) para que nenhum resíduo de (NH_4OH) sobrasse na amostra, posteriormente a mesma foi lavada com álcool etílico 90 %. Logo em seguir o material foi despejado e espalhado em uma travessa de vidro e colocada para secagem na estufa com circulação de ar a $54 \pm 5^\circ\text{C}$ até ficar seca. Após a etapa de secagem, procedemos

à redução do tamanho das partículas de quitosana por meio do processo de maceração. Após completar esse conjunto de procedimentos, iniciamos a caracterização da quitosana.

Figura 3 - Processo de precipitação da quitosana



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.2 Caracterização da Quitosana

4.2.2.1 Determinação do teor de sólidos

Para determinação do teor de sólidos secou-se uma amostra de quitosana purificada no intuito de obter o real valor de sua massa. Essa técnica foi adaptada de Branco (BRANCO, 2014). Desta forma a massa real é obtida ao se fazer a razão entre a massa após a secagem e a massa inicial, como é visto na Equação (1).

$$T_s = \frac{m_s}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

T_s = Teor de sólidos;

m_s = Massa constante da amostra após secagem;

m_0 = Massa inicial da amostra.

Para que a massa real fosse obtida, foi feita uma secagem de três amostras de massas 0,1056 g, 0,1039 g e 0,1033 g respectivamente, de quitosana, pesada, a secagem foi feita em uma estufa sem circulação de ar a 105 ± 5 °C até que a massa pesada tivesse um valor constante, com os dados obtidos a partir das pesagens foi possível calcular o teor de sólidos.

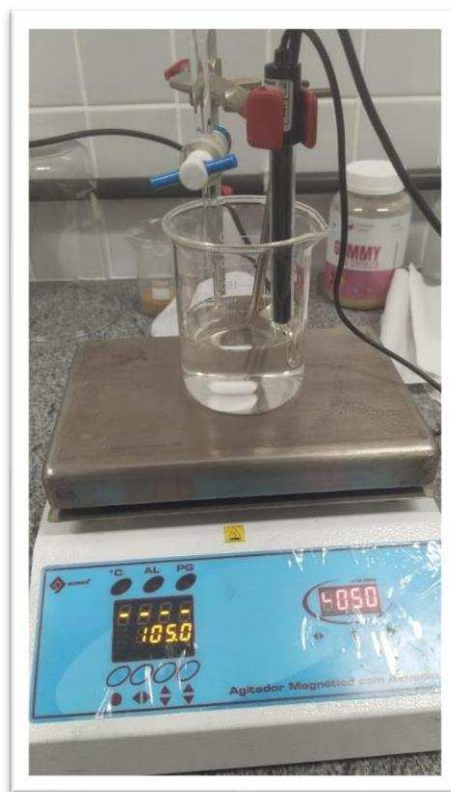
4.2.2.2 Determinação do grau de desacetilação quitosana

O grau de desacetilação foi determinado através de dados obtidos a partir da execução da técnica de titulação condutimétrica adaptada de Fernandes (FERNANDES, 2004).

Foi pesado 0,2014 g da quitosana previamente purificada, em balança analítica, onde foi dissolvida em 40 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,05 mol/L sob agitação constante por 18 horas com um agitador magnético. Logo após foram adicionados 100 mL de água na amostra e em seguida foi titulada. A titulação foi feita com uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1575 mol/L. Ela pode ser visualizada na Figura 4.

Durante a análise mediu-se os valores de condutividade e temperatura com um condutivímetro, toda a análise foi feita em duplicata.

Figura 4 - Esquema da determinação do grau de desacetilação



Fonte: Autoria própria (2023).

A partir dos dados coletados foi possível plotar o gráfico que relaciona a condutividade com a variação do volume de utilizado (NaOH) na titulação. Bem como a o grau de desacetilação.

A partir dados obtidos correspondentes ao volume de base necessário para neutralizar os grupos amino protonados é possível fazer o cálculo para a obtenção do grau de desacetilação, foi determinado através da Equação (2):

$$\% \text{ GD} = \frac{16,1[\text{NaOH}] \cdot (V_2 - V_1)}{m} \quad (2)$$

Onde:

%GD = Grau de desacetilação;

16,1 é uma constante da parte desacetilada da quitosana;

[NaOH] = Concentração real da base;

(V2 – V1) = Variação do volume de base utilizado para neutralizar os grupos ácidos da quitosana;

m = Massa da quitosana.

Os valores de V1 e V2 foram determinados através das equações (3 e 4):

$$V_{1,\text{NaOH},i} = \frac{A_{H^+} - A_{NH_3^+}}{B_{NH_3^+} - B_{H^+}} \quad (3)$$

e

$$V_{2,\text{NaOH},f} = \frac{A_{NH_3^+} - A_{OH^-}}{B_{OH^-} - B_{NH_3^+}} \quad (4)$$

4.2.2.3 Determinação da massa molar média

A massa molar média foi determinada através de dados obtidos a partir da execução da técnica de viscosimetria capilar adaptada de Signini e Campana Filho (SIGNINI E CAMPANA, 1998) que pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de execução da técnica de viscosimetria capilar.



Fonte: Autoria própria (2023).

Pesou-se 0,2015 g da quitosana previamente purificada em balança analítica. A mesma foi dissolvida sob agitação constante por 15 horas utilizando um agitador magnético em 100 mL de uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2$) com pH aproximadamente 4,5. Logo em seguida, a solução foi aquecida em banho-maria por 2 minutos a uma temperatura de 80 ± 2 °C, retirou-se do banho e esperou esfriar até atingir temperatura ambiente e adicionou-se mais 100 mL da solução tampão, aqueceu-se novamente em banho-maria por mais 2 minutos a uma temperatura de 80 °C. A solução foi retirada do banho e esperou esfriar até a solução atingir temperatura ambiente.

Para avaliar a viscosidade, primeiramente, medimos a viscosidade da solução tampão a uma temperatura de $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$ usando um viscosímetro. Essa medição envolveu o cálculo do tempo de escoamento do tampão no viscosímetro, sendo repetido em média seis vezes para garantir precisão. O mesmo procedimento foi aplicado à amostra de quitosana. Para a solução de quitosana, realizamos uma diluição de cinco vezes com o tampão de ácido acético/acetato de sódio. Adicionamos 1 mL dessa solução a cada intervalo de 5 minutos para permitir que a

temperatura da solução se estabilizasse a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de medir a viscosidade. Novamente, a medição da viscosidade foi repetida em média seis vezes para garantir resultados confiáveis.

Com todos os dados obtidos e utilizando o OriginPro 2018 foi possível obter a viscosidade intrínseca e posteriormente a massa molar média. Para obtenção da viscosidade intrínseca, utilizou-se a Equação (9), conhecida como equação de Huggins (1942). Em posse da viscosidade intrínseca determinou-se a massa molar média da quitosana purificada a partir da equação de Mark-Houwink, mostrada na Equação (10).

As viscosidades foram calculadas pelas seguintes equações:

- Viscosidade relativa:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (5)$$

Onde:

η_r = Viscosidade relativa;

t = Tempo de escoamento da solução de quitosana;

t_0 = Tempo de escoamento do solvente.

- Viscosidade específica:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (6)$$

Onde:

η_{sp} = Viscosidade específica.

- Viscosidade reduzida:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (7)$$

Onde:

η_{red} = Viscosidade reduzida;

C = Concentração da solução de quitosana.

- Viscosidade inerente:

$$\eta_{iner} = \frac{\ln(\eta_r)}{C} \quad (8)$$

Onde:

η_{iner} = Viscosidade inerente.

Com a viscosidade calculada é possível plotar o gráfico da viscosidade reduzida e da viscosidade inerente em função da concentração da solução de quitosana e a partir dele e usando a Equação (9) conhecida como a equação de Huggins (1942) é possível obter a viscosidade intrínseca.

$$\eta_{red} = [\eta] + k \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (9)$$

Onde:

η_{red} = Viscosidade reduzida;

$[\eta]$ = Coeficiente linear = Viscosidade intrínseca;

$[\eta]^2$ = Coeficiente angular;

k = Constante de Huggins;

C = Concentração da solução de quitosana.

Com a viscosidade intrínseca calculada é possível determinar a massa molar média da quitosana purificada. A partir da equação de Mark-Houwink, como mostra a Equação (10):

$$[\eta] = k \cdot M_v^\alpha \quad (10)$$

Onde:

$[\eta]$ = Viscosidade intrínseca;

M_v = Massa molar média da quitosana;

$k = 0,076$ (Constante de Característica do polímero);

$\alpha = 0,76$ (Constante característica da geometria da molécula da quitosana).

Obs.: Os valores de α e de k são para a quitosana em solução tampão de ácido acético/acetato de sódio.

4.2.3 Produção dos Filmes

Inicialmente soluções individuais de cada componente polimérico foram preparadas seguido pela formulação dos filmes através da mistura das soluções. Foram produzidos filmes com cinco concentrações diferentes de quitosana/fécula. A Tabela 1 a seguir apresenta o processo de preparação das soluções para a produção dos filmes.

Tabela 1 – Combinações pré-estabelecidas.

FILME	POLÍMEROS	%
1	Q	100
2	QF	70/30
3	QF	50/50
4	QF	30/70
5	F	100

Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.3.1 Soluções filmogênicas

Inicialmente foram criadas soluções separadas para cada componente polimérico, e posteriormente, os filmes foram formados ao combinar essas soluções.

4.2.3.1.1 Solução filmogênica de 100 % quitosana

Os filmes foram produzidos e adaptados de acordo com a metodologia proposta por (ZHONG, SONG & LI, 2011). A solução filmogênica foi preparada dissolvendo 4,0 g de quitosana em 200 mL de solução de ácido acético 1,0 % e deixada em repouso por 12 horas para a homogeneização da quitosana, esse processo pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - Produção da solução filmogênica.



Fonte: Autoria própria (2023).

Após esse período a solução foi agitada a aproximadamente (2000 rpm) por 15 minutos em agitador mecânico. Posteriormente o pH da solução foi ajustado para 5,0 com solução de

NaOH (0,1 mol/L) com a utilização de pHmetro, como mostra a Figura 7, para evitar a desnaturação da enzima. Posteriormente a solução foi despejada em placas de Petri 90 x15 mm, onde foram deixados para secar durante um intervalo de 6 à 8 horas, utilizando uma estufa com circulação de ar a 40 ± 5 °C. Os filmes obtidos após esse processo podem ser observados na Figura 8.

Figura 7 - Ajuste do pH da solução filmogênica.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 8 – Solução de quitosana despejada em placas de Petri.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.3.1.2 Solução filmogênica de 100 % fécula de mandioca

A solução filmogênica foi preparada dissolvendo 2,0 g de fécula de mandioca em 80 mL de água destilada aquecida em banho-maria até a água alcançar a temperatura de aproximadamente $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$, posteriormente foi adicionado 20 mL de glicerina bidestilada na solução para reter a umidade presente, reduzindo o processo de desidratação por evaporação natural. Logo em seguida a solução foi agitada constantemente por 15 minutos com a utilização de um agitador magnético. Posteriormente foi despejada 25 ml da solução em placas de Petri 90 x15 mm, esse processo pode ser observado na Figura 9, onde foram deixados para secar durante um intervalo de 6 à 8 horas, utilizando uma estufa com circulação de ar a $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Figura 9 – Solução filmogênica de fécula, despejada em placas de Petri.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.3.1.3 Solução filmogênica de quitosana com adição de fécula de mandioca

Depois da obtenção das soluções individuais como explicado anteriormente, as soluções foram misturadas e combinadas em QF; 70/30 % QF; 50/50 % QF; 30/70 % dentro de um béquer, esse processo pode ser observado na Figura 10, onde a mistura ficou sob agitação mecânica, de maneira contínua, por um período de 15 minutos.

25 mL das soluções foram transferidas e despejadas em placas de Petri 90 x15 mm, onde foram deixadas para secar durante um intervalo de 6 à 8 horas, utilizando uma estufa com circulação de ar a 40 ± 5 °C.

Figura 10 - Solução filmogênica 50 % de quitosana com adição de 50 % fécula de mandioca.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.4 Obtenção dos filmes

Após retirar as placas de Petri da estufa esperou-se esfriar, logo em seguida adicionou-se 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10,0 % para a retirada dos filmes das placas. Esse processo é ilustrado nas Figuras 11 e 12. Após o desprendimento dos filmes, eles foram lavados com água destilada e deixados em hidratação para posteriormente passarmos para a caracterização. Esse processo pode ser observado na Figura 13.

Figura 11 – Filmes em placas de Petri



(a) 100 % Q



(b) 100 % F



(c) 70/30 % FQ



(d) 50/50 % QF



(e) 70/30 % QF

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 12 - Retirada dos filmes das placas.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 13 - Filmes lavados com água destilada e deixados em hidratação para evitar a degradação.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.5 Caracterização dos filmes

A caracterização dos filmes foi feita através da determinação do teor de sólidos, da espessura, microscopia óptica e solubilidade em água.

4.2.5.1 Determinação do Teor de sólidos

Para determinação do teor de sólidos secou-se amostras dos filmes quitosana Q 100 % QF; 70/30 % QF; 50/50 no intuito de obter o real valor de sua massa. Essa técnica foi adaptada de Branco (BRANCO, 2014).

Para que a massa real fosse pesada, foi feita uma secagem de três amostras de massas, dos filmes, pesada em balança analítica, a secagem foi feita em uma estufa sem circulação de ar a 105 ± 5 °C até que a massa pesada tivesse um valor constante, com os dados obtidos a partir das pesagens foi possível calcular o teor de sólidos utilizando a Equação (1).

4.2.5.2 Espessura

A determinação da espessura dos filmes foi realizada por meio do uso de um Micrômetro Digital (Outside 25 x 0.001 mm), no qual foram realizadas medições em cinco pontos aleatórios em cada filme como mostra a Figura 14. O resultado foi apresentado em milímetros, a espessura foi determinada através da média das cinco medições.

Figura 14 - Determinação da espessura dos filmes com o uso de um micrômetro digital.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.5.3 Microscopia Óptica

Antes da observação em microscópio todos os filmes foram colocados para secar sobre um papel em temperatura ambiente para retirar a umidade. Como mostrado na Figura 15.

Todos os filmes foram observados em um Microscópio Óptico com ampliação de 100 x, como mostra a Figura 16. As imagens obtidas foram avaliadas como método alternativo para avaliar a miscibilidade óptica das misturas.

Figura 15 – Filmes em processo de secagem em temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 16 – Microscópio óptico usado para observação e obtenção das imagens.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2.5.4 Solubilidade em Água

A solubilidade em água dos filmes é determinada segundo a metodologia proposta por (GONTARD, GUILBERT, & CUQ., 1992) com modificações, expressa na equação (11).

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

Solubilidade (%) = Solubilidade em água;

m_i = Massa inicial da amostra;

m_f = Massa final da amostra.

Três amostras dos filmes em placas de Petri, foram secos por 24 horas à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e pesados para a determinação de sua massa inicial (m_i). Em seguida, estes filmes foram imersos em 50 mL de água destilada e agitados por 24 horas em temperatura ambiente (26°C). Após esse período, os filmes foram secos a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e pesados para a determinação da massa final (m_f) (CASARIEGO et al., 2009). Esse processo foi realizado em triplicata e demonstrado na Figura 17.

Figura 17 – Amostras dos filmes na estufa.



Fonte: Autoria própria (2023).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

5.1.1 Determinação do teor de sólidos

Em posse dos valores da massa de quitosana seca ($m_{c,s}$) e da massa de quitosana úmida ($m_{c,u}$), foi possível obter o resultado com relação ao teor de sólidos da quitosana purificada, utilizando a Equação (1). A Tabela 2, apresenta os dados obtidos com mais clareza.

Tabela 2 - Resultados da análise de teor de sólidos da quitosana.

$m_{c,u}$ (g)	$m_{c,s}$ (g)	T_s (%)
0,1043	0,0915	87,7210

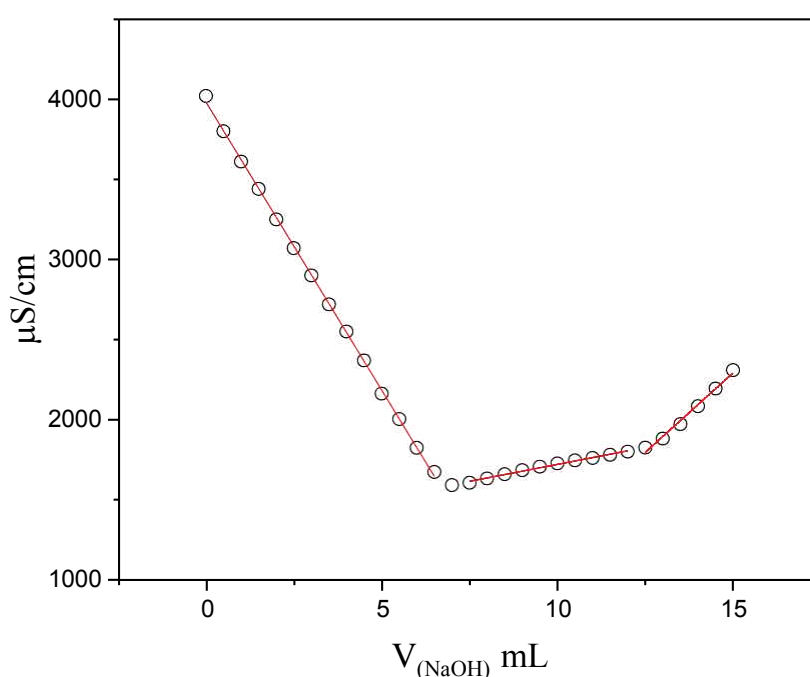
Fonte: Autoria própria (2023).

O valor do teor de sólidos condiz com os valores da literatura, o valor obtido atingido no presente trabalho foi de 87,72 %.

5.1.2 Determinação do grau de desacetilação

De acordo com metodologia detalhada anteriormente foi possível plotar um gráfico relacionando a condutividade com o volume de base utilizado na titulação, que pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 – Cua em função do volume de NaOH.



Fonte: Autoria própria (2023).

A Figura 18 mostra três regiões específicas do gráfico:

1. O primeiro platô, linear representa a neutralização do ácido presente (H^+). É perceptível uma redução da condutividade ao mesmo tempo que o volume de NaOH aumenta, uma vez que a condutividade está diretamente ligada a mobilidade iônica em solução, e o íon OH^- é maior que o íon H^+ , comprovando assim a diminuição da condutividade da solução;
2. O segundo platô, é referente à neutralização dos grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) da quitosana, como o íon Na^+ é menor comparando-se aos grupos amino, gera um aumento da condutividade da solução;

3. Região de excesso de íons Na^+ e OH^- : nessa região é notório um excesso de íons em solução proporcionando uma maior mobilidade iônica, consequentemente apresentando um aumento mais acentuado da condutividade do sistema.

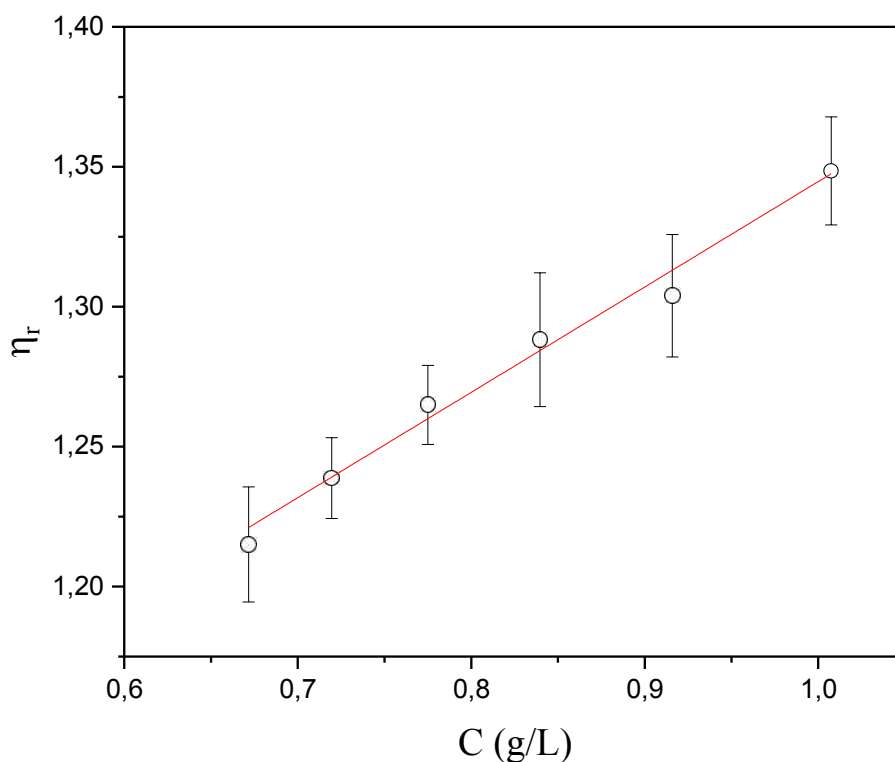
A parti da extrapolação das retas mostradas na Figura 18 pode-se determinar o grau de desacetilação, % GD, com a utilização do OriginPro 2018. Os pontos, 1, 2 e 3 correspondem ao volume de base necessário para neutralizar os grupos amino protonados. O grau de desacetilação, % GD, podem ser calculados através da Equação (2).

O resultado obtido no presente trabalho foi 75,70 %, um valor que condiz com a literatura.

5.1.3 Determinação da massa molar média

A Figura 19 mostra a relação entre concentração da solução de quitosana e viscosidade relativa. É possível observar que à medida que a concentração de quitosana aumenta a viscosidade relativa, η_r , também aumenta.

Figura 19 - Viscosidade relativa em função da concentração de quitosana.



Fonte: Autoria própria (2023).

Como foi mencionado anteriormente na metodologia, a partir dos dados obtidos da análise foram calculadas todas as viscosidades para a determinação da viscosidade intrínseca e consecutivamente a determinação da massa molar média. Todas as viscosidades foram determinadas a partir das Equações (5), (6), (7) e (8) e podem ser observadas na Tabela 3.

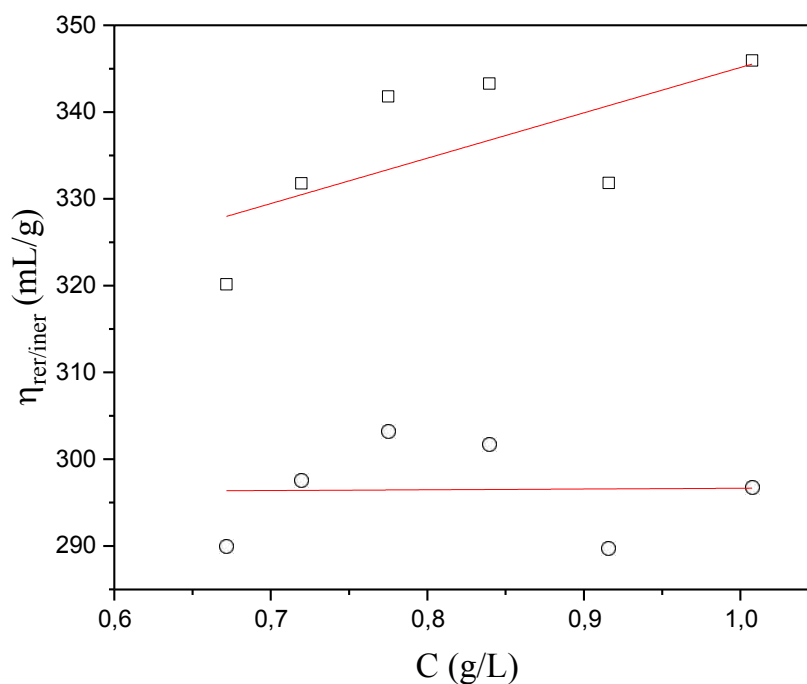
Tabela 3 – Valores obtidos das viscosidades da solução de quitosana.

Concentração (g/L)	η_r	η_{sp}	η_{red} (mL/g)	η_{iner} (mL/g)
1,0075	1,34855	0,34855	345,95135	296,80096
0,9159	1,30393	0,30393	331,83863	289,75167
0,8396	1,28823	0,28823	343,29495	301,65499
0,775	1,26491	0,26491	341,82206	303,2292
0,7196	1,23877	0,23877	331,80573	297,54983
0,6717	1,21504	0,21504	320,14995	289,98196

Fonte: Autoria própria (2023).

Com os dados da viscosidade relativa, calcula-se a viscosidade reduzida, η_{red} , e a inerente, η_{iner} , onde, a relação destas viscosidades em função da concentração de quitosana pode-se calcular a viscosidade intrínseca, como mostra a Figura 20.

Figura 20 - Viscosidade reduzida e inerente em função da concentração de quitosana.



Fonte: Autoria própria (2023).

Através dos dados da extrapolação das retas de, η_{red} e η_{iner} , utilizando o programa OriginPro 2018, e aplicando na Equação (9), foi possível calcular a viscosidade intrínseca, $[\eta]$. Onde, $[\eta]$ é o coeficiente linear, $[\eta]^2$ o coeficiente angular e k é a constante de Huggins. O coeficiente linear, $[\eta]$, viscosidade intrínseca foi determinado, sendo $[\eta] = 295,7781 \pm 18,7456 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

Com a utilização desta equação foi obtida a seguinte massa molar média, $M_v = 2,27 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Como pode-se ver, a M_v da quitosana foi bastante alta a caracterizando com um polímero. Para que uma substância seja caracterizada como um polímero é necessário que a massa desta substância seja de no mínimo $10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. (DOS SANTOS, et al, 2007).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.2.1 Determinação do teor de sólidos

Como citado anteriormente, e em posse dos valores da massa dos filmes secos (m_s) e da massa dos filmes úmidos (m_u), foi possível obter o resultado com relação ao teor de sólidos dos filmes, utilizando a Equação (1). A Tabela 4, apresenta os dados obtidos com mais clareza.

Tabela 4 - Resultados da análise de teor de sólidos dos filmes.

Filmes	m_u (g)	m_s (g)	T_s (%)
Quitosana (100%)	0,10	0,0902	90,2
Fécula de Mandioca (100%)	-	-	-
Quitosana (70 %) + Fécula de Mandioca (30 %)	0,3138	0,2094	66,73
Quitosana (50 %) + Fécula de Mandioca (50 %)	0,1526	0,1266	82,96
Quitosana (30 %) + Fécula de Mandioca (70 %)	-	-	-

Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores médios obtidos se aproximaram bastante do valor determinado para a quitosana (87,72%). Com exceção do filme composto por (70 %) Quitosana com adição de (30 %) de Fécula de Mandioca), devido à má miscibilidade das soluções filmogênicas.

De acordo com a Tabela 4, o filme que apresentou maior teor de sólidos é o Q 100 %, 90,2 %, isso devido aos seus sítios absorveram maior quantidade de água possível sem que haja água livre. Quando proporções de Fécula é adicionada, esse valor cai para 66,73 %, mostrando que fécula absorve menos água, como os sítios da quitosana já estão todos saturados, parte da água que seria absorvida pela fécula fica livre, mostrando a diminuição no teor de sólidos. Já para a proporção de quantidades iguais de Quitosana/Fécula o teor aumenta para 82,96 % implicando que como a proporção de fécula é maior, esta absorve uma certa quantidade de água, deixando assim menos água livre. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 22.

Os demais filmes listados na tabela não puderam ter seu teor de sólidos determinado devido à dificuldade de obtê-los. Os filmes compostos de 100 % fécula e 70 % fécula e 30 % Quitosana, houve dificuldade de remoção, em grande parte ou totalmente atribuída à composição dos filmes, que é predominantemente composta por uma solução filmogênica de fécula de mandioca, torna-se difícil a remoção dos filmes das placas de Petri.

5.2.2 Espessura

A Tabela 5 exhibe os valores de espessura obtidos tanto para os filmes individuais quanto para as soluções filmogênicas. A espessura é um parâmetro crucial que está diretamente relacionado à uniformidade e homogeneidade dos filmes.

Tabela 5 – Dados obtidos para determinar a espessura de cada filme.

Pontos	ESPESURA (mm)		
	Q (100%)	Q (70 %) /F (30 %)	Q (50 %) /F(50 %)
1	0,124	0,227	0,149
2	0,085	0,172	0,16
3	0,214	0,119	0,145
4	0,124	0,19	0,143
5	0,21	0,195	0,129
Media	0,1514 ± 0,051	0,1806 ± 0,035	0,1452 ± 0,01

Fonte: Autoria própria (2023).

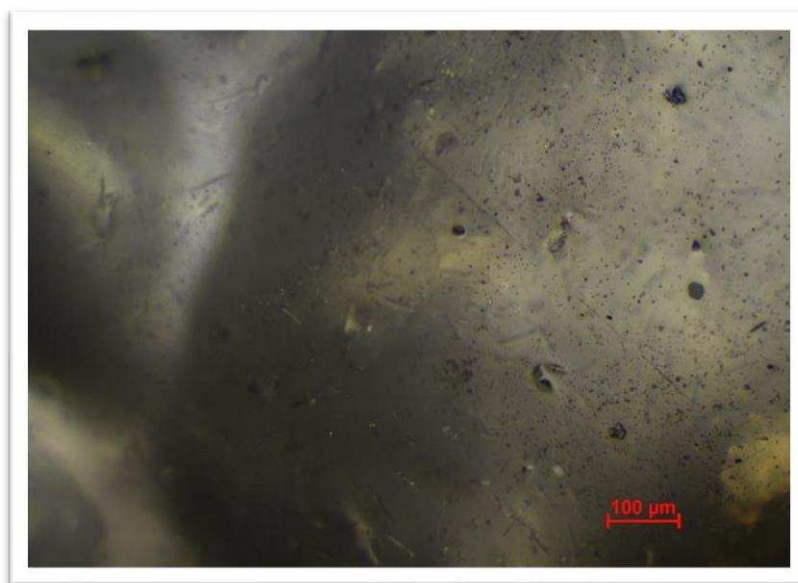
As espessuras dos filmes apresentaram uma variação entre 0,1452 mm e 0,1806 mm. A falta de consistência na espessura sugere uma dificuldade no controle adequado da proporção entre a massa da solução filmogênica e a área de dispersão nas placas de Petri.

A espessura para os filmes de Q 100 % e QF 50 % são valores bem próximos, mostrando que nessas duas formulações há uma maior homogeneização, consequentemente apresentam espessuras mais finas. Já para a formulação de QF 70/30 % o valor de espessura foi significativamente maior mostrando a pouca homogeneização entre as duas misturas. Essas afirmações podem ser vistas nas Figuras 21, 22 e 23.

5.2.3 Microscopia Óptica

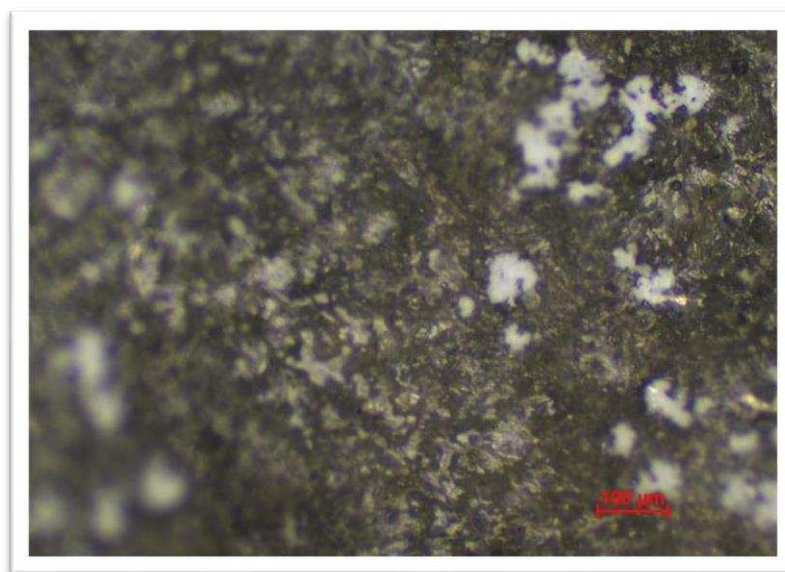
As Figuras 21, 22 e 23 mostram as imagens de microscopia óptica obtida para os filmes.

Figura 21 – Imagens da aparência óptica do filme 100% Quitosana.



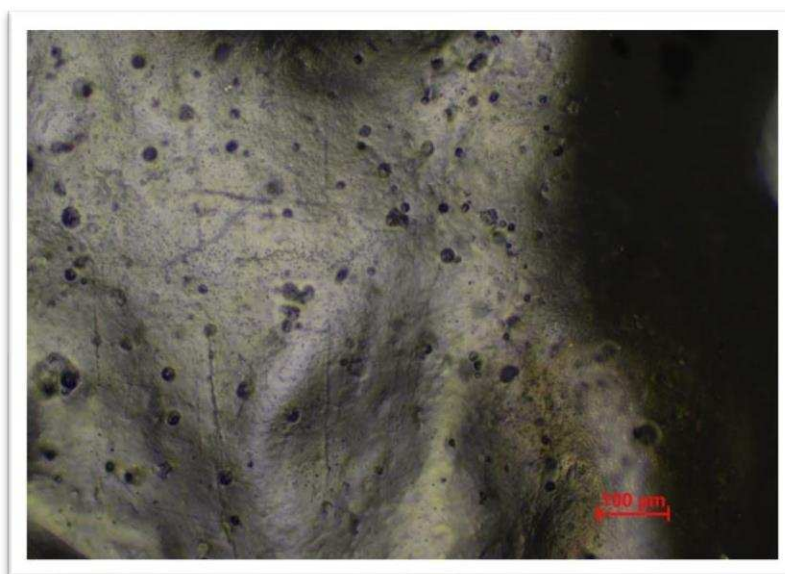
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 22 – Imagens da aparência óptica do filme 70% Quitosana 30 % fécula.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 23 – Imagens da aparência óptica do filme 50% Quitosana 50 % fécula.



Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser observado nas Figuras 22 e 23, é evidente que a morfologia dos filmes individuais não exibe uma homogeneidade satisfatória. Além disso, a presença significativa de poros sugere que a mistura não ocorreu de maneira ideal, resultando em irregularidades. Essas variações podem ter sido causadas por uma possível separação das soluções, indicando que as misturas podem não ser completamente miscíveis.

5.2.4 Solubilidade em Água

A Tabela 6 exibe os valores obtidos pelo teste de solubilidade em água obtidos para os filmes, e calculados com a utilização da Equação (11).

Tabela 6 – Dados para o cálculo da solubilidade em água.

Filmes	m_i	m_f	Solubilidade (%)
Filmes de Q (100%)			
1	0,0091	0,0748	
2	0,0093	0,074	
3	0,0106	0,0979	
Media	0,0097	0,0822	88,78
Q (70 %) + F (30 %)			
1	0,0272	0,0838	
2	0,0225	0,0682	
3	0,0326	0,0799	
Media	0,02743	0,0773	64,51
Quitosana (50 %) + Fécula de Mandioca (50 %)			
1	0,0082	0,0646	

2	0,0087	0,109	
3	0,0075	0,0662	
Media	0,0081	0,0799	89,86

Fonte: Autoria própria (2023).

Segundo Costa (2018), a avaliação da solubilidade por meio do contato direto com a água é uma propriedade de grande relevância quando se trata de filmes biodegradáveis. Isso ocorre porque, em diversas aplicações, é fundamental entender como o material reage à água e qual pode ser o seu impacto nas propriedades mecânicas.

Após um período de imersão de 24 horas em água, notou-se que os filmes compostos por quitosana e por quitosana com adição de fécula, não se dissolveram e mantiveram sua integridade. Os cálculos mostram que a formulação QF 70/30 % foi quem absorveu menos água, devido este já apresentar saturação como discutido nos itens anteriores. Isso se deve à sua alta capacidade de absorção de água, o que representa uma característica positiva para biofilmes destinados a revestir frutas. Essa resistência à desintegração é particularmente vantajosa nesse contexto, pois garante que esses filmes não se desfaçam facilmente quando em contato com a umidade, atendendo às necessidades de sua aplicação no revestimento de frutas.

No que diz respeito à caracterização dos filmes, notou-se que as formulações contendo quitosana apresentaram uma coloração mais amarelada, devido à tonalidade natural do próprio pó de quitosana. Por outro lado, os filmes que consistiam exclusivamente em fécula em suas composições eram mais transparentes, o que geralmente é preferível, embora não tenha sido possível obtê-los.

6. CONCLUSÕES

A caracterização da quitosana, teor de sólidos; grau de desacetilação e massa molar média, se apresentou de acordo com os dados obtidos na literatura.

Foi possível formular cinco tipos de filmes, o de 100 % Q; 70/30 % Q/F; 50/50 % QF; 100 % F e 30/70 % QF, porém não foi possível caracterizar todos. Os filmes 100 % F e 30/70 % QF não foram caracterizados devido a estes não saírem da placa. No que diz respeito à caracterização, notou-se que os filmes contendo quitosana na formulação apresentavam uma coloração mais amarelada, devido à tonalidade natural do próprio pó de quitosana. Por outro lado, os filmes que continham somente fécula em suas formulações eram mais transparentes, o que é geralmente preferível, mas não foi possível obtê-los.

Dos testes realizados, a formulação 100 % Q e 50/50 % QF foram os que apresentaram os melhores resultados. O teste de teor de sólidos mostra que os filmes tem menos capacidade de reter água e consequentemente menor criação de microrganismos, diminuindo a sua capacidade de apodrecer. Já os testes de solubilidade mostram que estes são insolúveis em meio aquoso, uma vez que esta não é uma característica desejada em todos os casos, já que pode levar à desintegração do filme. Essa propriedade pode ser benéfica quando é necessário remover o filme. No entanto, para a aplicação de revestimento em frutas, a solubilidade em água não é vantajosa, pois os filmes se desintegrariam facilmente.

Em termos gerais, a elaboração de misturas biodegradáveis é de grande importância e promove grandes benefícios, como o desenvolvimento de materiais sustentáveis para o futuro e a utilização de resíduos alimentícios que normalmente seriam descartados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007. 291 f.

ANDRADE, R. M. S.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, É. C. B. A. **Development and Characterization of Edible Films Based on Fruit and Vegetable Residues**. *Journal of Food Science*, v. 81, n. 2, p. E412–E418, 2016.

ALVES, V. D.; COSTA, N.; COELHO, I. M. **Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes**. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 2, p. 269–276, 2010.

ASSIS, A. S.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M.. **Bioconversão de resíduos de camarão *litopenaeus vannamei* (Booner, 1931) para produção de biofilme de quitosana**. *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen Iberoam. Polim*, 9(95), 12 f. 2008.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. **Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging**. *Trends in Food Science and Technology*, v. 48, p. 51–62, 2016.

BANGYEKAN, Cholwasa; AHT-ONG, Duangdao; SRIKULKIT, Kawee. **Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films**. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, n. 1, p. 61–71, 2006.

BATTISTI, Marcos Valério; CAMPANA-FILHO, Sergio P. **Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii***. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.

BRANCO, F. A. A. C. **Síntese, caracterização e revestimento da quitosana com Ni metálico**. 2014. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Bacharel em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2014.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química: a ciência central*. 9 ed. **Prentice-Hall**, 2005.

CARONI, A. L. P. F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CASARIEGO, A.; SOUZA, B. W. S.; CERQUEIRA, M. A.; TEIXEIRA, J. A.; CRUS, L.; DÍAZ, R.; VICENTE, A. A. **Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentrations**. Food Hydrocolloids, v. 23, n. 7, p. 1895–1902, 2009.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. **Food Hydrocolloids Polysaccharide-based films and coatings for food packaging : A review**. Food Hydrocolloids, p. 1–13, 2016.

COSTA, TAMARA LORENA EUFRAZIO DA. **Desenvolvimento e caracterização de filmes e blendas poliméricas de quitosana, pectina fécula de mandioca para revestimentos em frutos**, 2018.

DELGADO, J. F.; SCENI, P.; PELTZER, M. A.; SALVAY, A. G.; DE LA OSA, O.; WAGNER, J. R. **Development of innovative biodegradable films based on biomass of Saccharomyces cerevisiae**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, v. 36, p. 83–91, 2016.

DIAS, Marali Vilela et al. **Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol**. Food Chemistry, v. 165, p. 323–329, 15 Dec. 2014.

DOS SANTOS, Z. M., **Reologia de látices acrílicos como uma função da neutralização dos grupos carboxilas**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

EMBRAPA. **Embrapa Mandioca e Fruticultura**. Brasília, DF: Embrapa. Disponível em: www.embrapa.br/contandociencia/alimentacaoesaude//asset_publisher/zXq9MwPJk146/content/utildadesdamandioca/1355746?inheritRedirect=false#:~:text=Conhecida%20tamb%C3%A9m%20como%20goma%20de%20C3%A1mido,de%20cervejas%20e%20de%20alimentos. Acesso em: 24 set. 2023.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. **Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of 70 refrigerated Red Crimson grapes**. Postharvest Biology and Technology, v. 109, p. 57–64, 2015.

FERNANDES, A. L. P. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana para fins farmacêuticos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

GONTARD, N., GUILBERT, S., & CUQ, J.-L. (1992). Edible Wheat Gluten Films: **Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology**. Journal of Food Science, 57(1), 190–195. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x>

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review**. Separation and Purification technology, v. 38, p.43-74, 2004.

KUBOTA, Naoji et al. **A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents**. Carbohydrate Research, v. 324, n. 4, p. 268–274, Mar. 2000.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; GRABSKA, S. **Chitosan blends containing hyaluronic acid and collagen**. Compatibility behaviour. Journal of Molecular Liquids, v. 212, p. 879–884, 2015.

LI, Jin et al. **Preparation and characterisation of low molecular weight chitosan and chito-oligomers by a commercial enzyme**. Polymer Degradation and Stability, v. 87, n. 3, p. 441–448, Mar. 2005.

LUCHESI, C. L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. **Food Hydrocolloids**, v. 45, p. 203–210, 2015.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. **Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films**. Carbohydrate Polymers, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.

MENDES, J. F.; PASCHOALIN, R. T.; CARMONA, V. B.; NETO, A. R. S.; MARQUES, A. C. P.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. **Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion**. Carbohydrate Polymers, v. 137, p. 452–458, 2016.

MORASSI, O. J. **Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros**. Conselho Regional de Química IV Região (SP). Minicursos 2013. 2013.

NGAH, W.S.; GHANI, S.; KAMARI, A. **Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads**. Bioresource Technology, v.96, p.443–450, 2005.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros operacionais**. Química Nova, v.26, n.6, p.807-811, 2003.

SANTOS, J. E. et al. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens**. Polímeros. 242–249 f. 2003

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

SIGNINI, R & CAMPANA FILHO, S.P. **Polímeros: Ciênc. Tecnol.**, 4(4), p.63, 1998.

SRIAMORNSAK, P.; KENNEDY, R. A. **Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating**. International Journal of Pharmaceutics, v. 358, n. 1–2, p. 205–213, 2008.

SUN, S.; WANG, A.; **Adsorption properties of N-succinyl-chitosan and cross-linked N-succinyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions**. Sep. Purif. Technol., v.51, p.409-415, 2006.

TAVARES, I. S. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana**. 2011. 54 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

ZHONG, Y., SONG, X., & LI, Y. (2011). **Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types**. Carbohydrate Polymers, 84(1), 335–342. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.041>.