



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

RODRIGO SILVA CÓRDULA BORGES

**NOVOS SOLVENTES VERDES BASEADOS NO CLORETO DE BENZALCÔNIO:
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PLASTIFICANTE**

JOÃO PESSOA

2019

RODRIGO SILVA CÓRDULA BORGES

**NOVOS SOLVENTES VERDES BASEADOS NO CLORETO DE BENZALCÔNIO:
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PLASTIFICANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Coordenação do Curso de
Química Industrial do Centro de Tecnologia
da Universidade Federal da Paraíba, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Dayse das Neves
Moreira

JOÃO PESSOA

2019

Catalogação na publicação Seção de
Catalogação e Classificação

B732n Borges, Rodrigo Silva Cordula.

NOVOS SOLVENTES VERDES BASEADOS NO CLORETO DE
BENZALCÔNIO: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL

PLASTIFICANTE / Rodrigo Silva Cordula Borges. – João Pessoa,
2019.

52 f.

Monografia (Graduação) – UFPB/CT.

1. SOLVENTES VERDES. 2. BIOFILMES. 3. AMIDO. I. Título

BS/CT/UFPB

RODRIGO SILVA CÓRDULA BORGES

**NOVOS SOLVENTES VERDES BASEADOS NO CLORETO DE BENZALCÔNIO:
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL PLASTIFICANTE**

Aprovado em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira (Orientadora)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof. Dr. Adriano Duarte Tavares

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dedico este trabalho aos meus dois pais
que a vida me deu, biológico e de criação,
Deusdeth Córdula Borges (*In Memoriam*) e
Ivanildo Dias Pereira (*In Memoriam*), pois
sem eles muitos dos meus sonhos não
seriam possíveis de realizar.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Margarida Cristina, a minha irmã Adélia Córdula, a meu irmão João Roberto, a minha avó Dalvanira Pereira e a todos da minha família, por terem dado todo apoio durante essa caminhada da graduação e ter ajudado de todas formas possíveis.

Ao meus dois pais, Deusdeth Córdula (*in memoriam*) e Ivanildo Dias (*in memoriam*), na qual coloco toda essa formação nas mãos deles, por todo apoio durante essa batalha e sempre ter acreditado em mim.

A minha namorada, Micaelle Oliveira, por ter me dado todo apoio possível e ter me colocado nos eixos quando necessitei e por todo amor dado durante essa graduação.

Um agradecimento em especial para a professora Dayse das Neves Moreira por ter sido muito mais do que uma professora e orientadora, por todo apoio durante esses 4 anos e todos ensinamentos não só na área da química como nos ensinamentos de formação como pessoa.

Ao pessoal do Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da Paraíba – LASOM, por todo apoio durante minha formação, em especial a: João Paulo, Everton Paz, Ramon Guerra, Fábio e Rhuan.

A todos os professores do Departamento de Química e Departamento de Engenharia Química, que participaram da minha formação passando de todas as formas os seus conhecimentos.

Aos amigos formados durante a caminhada da graduação, em especial a: Sidney Lucas, Edna Maria, Joaldo Garcia, Luan Ramos, entre outros.

A todos meus amigos que de forma direta ou indireta estiveram presentes nesse início de caminhada acadêmica, em especial a: Thiago (Paradise), a todos do grupo Lan House Vip.

Saul Goodman

“Se você se empenhar o suficiente pode fazer qualquer história resultar.”

(Gilligan, Vince; **Breaking Bad**, 2010.)

RESUMO

A necessidade de novas metodologias mais seguras e sustentáveis ambientalmente, isto é, que possuam um caráter mais ‘verde’, tem direcionado a pesquisa em química para o desenvolvimento de métodos alternativos, tanto no âmbito acadêmico quanto no setor industrial. Neste contexto, os Líquidos Iônicos (LIs) e os Solventes Eutéticos Profundos (*Deep Eutectic Solvents – DES*) têm atraído crescente interesse da síntese orgânica “verde”, por serem compostos que possuem várias características importantes como, por exemplo, baixa pressão de vapor, diminuindo e/ou evitando emissões de gases para atmosfera. Outro ponto de grande relevância dos LIs e dos DES é a possibilidade de serem utilizados como solventes e/ou catalisadores tanto em reações orgânicas como em outros processos como forma alternativa. Considerando a importância do desenvolvimento de novas metodologias alternativas e sustentáveis, neste trabalho avaliamos e desenvolvemos uma série de novos DES baseados na combinação do cloreto de benzalcônio e aminoácidos. Dentre os produtos obtidos, foi selecionado o DES [BA][Leu] para ser avaliado quanto ao seu potencial como agente plastificante em filmes biodegradáveis de amido de *M. esculenta* Crantz (mais conhecida como mandioca). Os produtos foram sintetizados por meio de uma reação bastante simples, em apenas uma única etapa, uma reação de metátese para formação dos produtos, que possui 100% de eficiência atômica, um dos princípios da Química Verde. A partir deste procedimento foram obtidas as melhores condições para a obtenção de uma série de solventes eutéticos profundos. A caracterização foi realizada por meio de Espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H). Para formulação dos biofilmes, foi utilizado o método *casting*, que consiste no aquecimento da mistura até a temperatura de geleificação do amido e, subsequentemente, a adição dos agentes plastificantes. O estudo da ação plastificante dos compostos obtidos apresentou-se bastante satisfatória por resultar na formação do biofilme, mostrando que ocorre a interação com as cadeias poliméricas do amido. Além disso, os biofilmes obtidos apresentaram características relevantes quanto a espessura, transparência e opacidade dos materiais, demonstrando a importância na continuidade desta pesquisa.

Palavras-chave: Solventes Verdes; Biofilmes; Amido.

ABSTRACT

The need for safer and more environmentally sustainable methods, that is to say, they have a more 'green' character, has directed the research in chemistry to the development of alternative methods, both in the academic as in the industrial sector. In this context, Ionic Liquids (LIs) and Deep Eutectic Solvents (DES) have attracted growing interest in "green" organic synthesis, because they are compounds that have several important characteristics, such as low vapor pressure, decreasing and / or avoiding emissions of gases to atmosphere. Another point of great relevance of LIs and DES is the possibility of being used as solvents and / or catalysts both in organic reactions and in other processes as an alternative form. Considering the importance of the development of new alternative and sustainable methodologies, in this work we evaluate and develop a series of new DES based on the combination of benzalkonium chloride and amino acids. Among the products obtained, DES [BA] [Leu] was selected to be evaluated for its potential as a plasticizer in biodegradable starch films of *M. esculenta* Crantz (better known as cassava). The products were synthesized by means of a very simple reaction, in a single step, a metathesis reaction for product formation, which has 100% atomic efficiency, one of the principles of Green Chemistry. From this procedure the best conditions were obtained to obtain a series of deep eutectic solvents. The characterization was performed by means of Infrared Spectroscopy and Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$). For the formulation of the biofilms, the casting method was used, which consists in heating the mixture to the gelation temperature of the starch and, subsequently, adding the plasticizing agents. The study of the plasticizing action of the obtained compounds was quite satisfactory as it resulted in the formation of the biofilm, showing that the interaction with the polymer chains of the starch occurs. In addition, the biofilms obtained presented relevant characteristics regarding the thickness, transparency and opacity of the materials, demonstrating the importance in the continuity of this research.

Keywords: Green Solvents; Biofilms; Starch.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 -	Quantidades utilizadas para a solução filmogênica.	28
Tabela 02 -	Nomenclatura e numeração dos aminoácidos 1a-f.	30
Tabela 03 -	Nomenclatura e numeração dos Solventes Eutéticos 3a-f obtidos.	31
Tabela 04 -	Rendimento dos DES's 3a-f sintetizados.	31
Tabela 05 -	Concentrações de plastificante nas formulações de Biofilme.	39
Tabela 06 -	Dados de espessura de biofilme deste trabalho.	42
Tabela 07 -	Dados das propriedades ópticas dos biofilmes deste trabalho.	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Compostos escolhidos como precursores dos DES deste projeto.	17
Figura 02 -	Doze princípios da Química Verde	19
Figura 03 -	Estruturas químicas da amilose e da amilopectina	24
Figura 04 -	Fluxograma para síntese dos Biofilmes	29
Figura 05 -	Novos Solventes obtidos neste trabalho	32
Figura 06 -	Espectro de infravermelho do Cloreto de Benzalcônio	33
Figura 07 -	Espectro de infravermelho do Solvente eutético [BA][Leu]	34
Figura 08 -	Espectro de RMN de ^1H do Cloreto de Benzalcônio, obtido através da simulação no software ChemDraw	36
Figura 09 -	Espectro de RMN de ^1H da Glicina, obtido através da simulação no software ChemDraw.	36
Figura 10 -	Espectro de RMN ^1H do solvente eutético [BA][Gly].	37
Figura 11 -	Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com o DES [BA][Leu] 1,0%(m/m), através do método <i>casting</i> .	39
Figura 12 -	Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com [BA][Leu] 1,0%(m/m) e Glicerol 0,5% (m/m), através do método <i>casting</i> .	40
Figura 13 -	Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com a esquerda o [BA][Leu] 1,0%(m/m) e a direita [BA][Leu] 1,0%(m/m) e Glicerol 0,5% (m/m), através do método <i>casting</i> .	41
Figura 14 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Gly].	49

Figura 15 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Glu].	49
Figura 16 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Asp].	50
Figura 17 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Fen].	50
Figura 18 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Cis].	51
Figura 19 -	Espectro no infravermelho do DES [BA][Leu].	51
Figura 20 -	Espectro de RMN de 1H do DES [BA][Gly].	52
Figura 21 -	Espectro de RMN de 1H do DES [BA][Cis].	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DES	Deep Eutectic Solvents (Solvientes Eutéticos Profundos)
DMSO-d₆	Dimetisulfóxido-d ₆
HBA	Hydrogen-bond acceptor (Aceitador de ligação de Hidrogênio)
HBD	Hydrogen-bond donor (Doador de ligação de Hidrogênio)
LASOM-PB	Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da Paraíba
LI's	Líquidos Iônicos
LMCA/UFPB	Laboratório Multusuário de Caracterização e Análises
MP	Material de Partida
P.A.	Para Análise
PHA	Polihidroxialcanoatos
PLA	Ácido poliláctico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 QUÍMICA VERDE	18
3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS	19
3.3 SOLVENTES EUTÉTICOS.....	20
3.4 LÍQUIDOS IÔNICOS X SOLVENTES EUTÉTICOS	21
3.5 BIOPOLÍMEROS	22
3.5.1 Amido de <i>M.esculenta</i>	23
3.6 FORMULAÇÃO DOS BIOFILMES	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	27
4.2 SÍNTESE DOS SOLVENTES EUTÉTICOS.....	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS	27
4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	27
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	28
4.4 PREPARAÇÃO DOS BIOFILMES	28
4.4.1 Espessura	29
4.4.2 Propriedades ópticas.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1 NUMERAÇÃO E NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS	30
5.2 SÍNTESE DOS SOLVENTES EUTÉTICOS.....	31
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS	32
5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho	33
5.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN – ¹ H)	35
5.4 ESTUDO DE AÇÃO PLASTIFICANTE	38
5.4.1 Espessura	41
5.4.1 Propriedades ópticas.....	42
6 CONCLUSÃO.....	43
REFERÊNCIAS.....	44
ANEXO A.....	49
ANEXO B	52

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios das pesquisas na área da química, especialmente durante a última década, foi o desenvolvimento de novas metodologias mais seguras e sustentáveis, ou seja, que possuam caráter mais verde e, portanto, maior compatibilidade com o meio ambiente (PRADO, 2003). Neste contexto, os Solventes Eutéticos Profundos (DES), que foram introduzidos como uma alternativa de meio reacional mais “verde” devido as suas propriedades físicas e químicas singulares de baixa viscosidade, baixa ou desprezível pressão de vapor, a sua alta capacidade de solubilização tanto de materiais orgânicos como inorgânicos, não-volatilidade, não-inflamáveis e estabilidade térmica (TANG, et al., 2013).

Os Solventes Eutéticos Profundos (DES, do inglês *Deep Eutectic Solvents*) são formados a partir de uma simples mistura entre um sal e um ou mais compostos orgânicos doadores de hidrogênio com compostos receptores de ligação de hidrogênio. A mistura final é obtida com ponto de fusão menor ao de qualquer um dos componentes puros (LI, et al., 2015). Essas substâncias podem substituir componentes de processos químicos tradicionais por novas tecnologias ambientalmente sustentáveis, fazendo com que sejam eliminados resíduos, melhorando assim a eficiência e promovendo benefícios ambientais e econômicos (DURAND, et al., 2013).

Neste contexto, um dos problemas a ser enfrentado está relacionado a produção de plásticos de origem sintética, isto é, de fontes não renováveis. Em consequência do aumento populacional e do crescimento econômico, também resultou em uma maior produção de lixo, onde grande parte se deve a utilização de plásticos como embalagens. Assim, o desenvolvimento de materiais que possuam propriedades similares ou melhores em relação aos polímeros já produzidos, sendo aplicáveis as mesmas funções, porém com a possibilidade de serem ambientalmente aceitáveis, é de grande interesse no âmbito da pesquisa acadêmica (SOARES, et al., 2015).

Uma alternativa que vem sendo estudada é a utilização de biopolímeros, que são obtidos a partir de fontes naturais e renováveis, e possuem custo relativamente baixo. Além disso, podem ser facilmente degradados, servindo como fonte de nutrientes para micro-organismos e, assim, diminuindo a quantidade de resíduos descartados no meio ambiente (BRITO, et al., 2011).

Dentre os biopolímeros que têm sido bastante estudados na última década, destaca-se o amido, um polissacarídeo com uma ampla faixa de propriedades, o que o torna um potencial candidato para a produção e o desenvolvimento de materiais ambientalmente benéficos (SOARES, et al., 2015). O polímero obtido através da utilização do amido puro apresenta características importantes, contudo, sua aplicabilidade é mais fragilizada em relação aos polímeros mais usuais devido a algumas características como a baixa resistência mecânica e outros fatores. Então, para obter um melhoramento deste biopolímero, passa a existir a necessidade de incorporar aditivos na formulação, agentes que aprimorem suas propriedades, fazendo com que esses materiais tenham uma maior visibilidade tanto no ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental (MADALENO, et al., 2009).

No contexto da Química Verde, os solventes eutéticos profundos vem recebendo destaque por apresentarem-se como uma alternativa aos aditivos e/ou plastificantes convencionais (poli-álcoois, polisorbatos, etc) na obtenção de biofilmes a base de amido. A utilização dos DES como aditivos tem sido sugerida devido a semelhança de suas propriedades físico-químicas com aquelas apresentadas pelos líquidos iônicos, os quais já demonstraram potencial como agentes plastificantes (COLOMINES, et al., 2016). Outra propriedade que pode ser agregada aos biofilmes está relacionada a atividade antimicrobiana, já que algumas pesquisas tem demonstrado que estruturas de compostos antimicrobianos formam solventes eutéticos profundos. Assim, as séries de produtos derivados de biomoléculas que podem ser produzidas resultam em compostos de baixa toxicidade e são ambientalmente compatíveis (DAI, et al., 2013).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

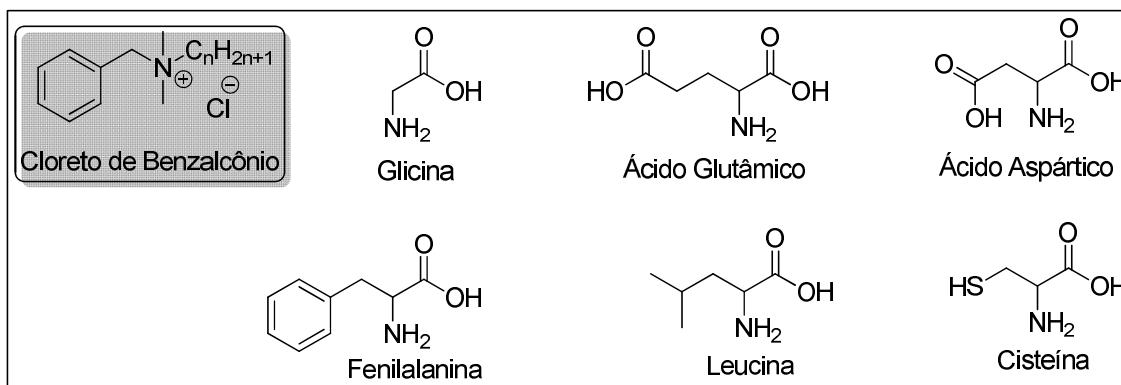
O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de metodologias, baseadas em técnicas sustentáveis, para a utilização do Cloreto de Benzalcônio e substâncias biodegradáveis (Aminoácidos) na síntese de novos solventes eutéticos profundos, como apresentado na **Figura 01**.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Caracterização dos solventes eutéticos obtidos por meio da utilização das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- Estudo do potencial como plastificante de biofilmes derivados do amido de *M.esculenta* (popularmente conhecida como mandioca).
- Análise estrutural dos biofilmes obtidos por meio de análise de espessura e Propriedades Ópticas.

Figura 01 - Compostos escolhidos como precursores dos DES deste projeto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 QUÍMICA VERDE

Durante o século XX, uma das maiores preocupações, e mais discutida, foi a questão de preservação do meio ambiente que acabou sendo uma das principais pautas das reuniões de líderes mundiais. Em Estocolmo, capital da Suécia, foi realizada uma conferência para discussão sobre o meio ambiente, que foi benéfica em termos mundiais. Nesta discussão, também foi alertado quanto aos malefícios que os danos ao ecossistema poderia causar a humanidade como um todo (SILVA, et al., 2005).

Devido a uma maior conscientização dos problemas ligados a questão ambiental podem causar e os danos à saúde dos seres vivos, a preocupação de uma parte da comunidade científica colocou o controle e prevenção da poluição como tópico de grande preocupação. A indústria, um dos principais responsáveis pela emissão de diversos poluentes, mostrou-se a necessidade de uma abordagem alternativa ao consumo e produção de produtos químicos. Contudo, por volta dos anos 90 surgiu-se um novo conceito, que é bastante utilizado até os dias de hoje, introduzido por Anastas e Warner que colocou em foco uma nova realidade de produtos e processos químicos menos tóxicos, que se passou a ser chamado de Química Verde (ANASTAS e EGHBALI, 2009).

Diante disso, a Química Verde se apresentou com princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, onde prioriza que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida (PRADO, 2003). Neste processo, se tem a atenção do desenvolvimento quanto de tecnologias como de processos inabilitado de causar poluição, fazendo com que além dos benefícios ambientais também podendo causar impacto econômico com a diminuição de gastos com o armazenamento de resíduos e o tratamentos dos mesmos, a descontaminação e até com pagamentos de indenizações (PRADO, 2003).

O pensamento da Química Verde é baseado em doze princípios, **Figura 02**, motivados pela preocupação com a qualidade de vida, o desenvolvimento sustentável e a preservação do meio ambiente. Contudo, tanto a comunidade acadêmica quanto a indústria química têm buscado se dedicar a aplicar esses princípios em suas metodologias, fazendo com que seja desenvolvido novas técnicas e metodologias que sejam seguras ao meio ambiente (FARIAS e FÁVARO, 2011).

Figura 02 - Doze princípios da Química Verde.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Um dos principais desafios da química orgânica sintética, especialmente durante a última década, foi o desenvolvimento de novos solventes e metodologias mais seguras e sustentáveis, ou seja, que possuam caráter mais verde e, portanto, maior compatibilidade com o meio ambiente. Onde entra o termo “química verde”, onde veio com a necessidade de o progresso industrial atender as expectativas do presente sem afetar a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades.

Os líquidos iônicos (Li's) foram introduzidos como uma alternativa de meio reacional mais “verde”, devido as suas propriedades físicas e químicas singulares de baixa viscosidade, baixa ou desprezível pressão de vapor, a sua alta capacidade de solubilização tanto de materiais orgânicos como inorgânicos não-volatilidade, não-

inflamável e estabilidade térmica. A definição mais usual para os Li's, cuja são sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C e consistem de cátions e ânions geralmente volumosos e com cargas deslocalizadas (WASSERSCHEID e KEIM, 2000).

Derivações de Li's derivados de sais de amônio quaternários são bastante pesquisados, pois já são conhecidos como blocos precursores e tem algumas vantagens como a sua característica iônica, sua elevada densidade e baixa pressão de vapor facilitam o processo de isolamento dos compostos orgânicos. Além disso, um grande número de cátions de amônio quaternário como já é conhecido de formarem Li's e ainda preservarem as suas propriedades antimicrobianas o que apresenta ser um ponto interessante para as aplicações possíveis dos compostos derivados desse material de partida.

Mais recentemente, devido a quantidade enorme de pesquisa na área, a toxicidade, uma propriedade biológica, passa a ser um quesito de aprovação de um Li's. Outra característica dos Li's que deve ser considerada é a sua capacidade de ser recuperado e reutilizado (SHAMSHINA, *et al.*, 2015). Atualmente, ultrapassam fronteiras de aplicações não limitando apenas no papel importante em reações químicas tais como solvente e catalisadores, mas também como aditivos em processos industriais.

3.3 SOLVENTES EUTÉTICOS

Inicialmente, solventes eutéticos foram nomeados pelo mundo científico sendo “novos líquidos iônicos” devido a sua semelhança nas propriedades físicas e químicas, como por exemplo a baixa flamabilidade, baixa viscosidade e baixa, ou nula, pressão de vapor (LOBO, *et al.*, 2012). Em seguida, receberam a nomenclatura de solventes eutéticos e recebendo a sigla DES(do inglês, Deep Eutectic Solvents) e sendo definidos por ser um solvente composto de uma mistura capaz de formar um eutético com um ponto de fusão inferior em relação a qualquer um dos componentes individuais, além disso, os DES's podem ser facilmente formado através de uma mistura de dois ou mais componentes sob simples condições de reação (TANG e ROW, 2013). Um ponto de grande relevância para os DES's é o fato de serem compostos de fácil preparo em elevada pureza e baixo custo, pelo fato de poder utilizar componentes biodegradáveis e que possuem baixa toxicidade, e esse tem ganhado destaque na comunidade científica (DAI, *et al.*, 2013).

Os DES's para serem obtidos é necessário um composto doador de ligação de

hidrogênio (HBD, do inglês “hydrogen-bond donor”), podendo ser utilizadas ácidos caborxílicos, amidas, aminas e álcoois, e um “aceitador” de ligação de hidrogênio (HBA, do inglês “hydrogen-bond acceptor”), onde normalmente são utilizadas compostos quaternários de amônio, onde ocorre uma complexação entre o HBA e HBD, com o que ocorre esse deslocamento de carga existe a diminuição do ponto de fusão da mistura em relação ao da matéria-prima (PAIVA, et al., 2014). Em geral, DES's são caracterizados por um decréscimo no ponto de congelamento e são líquidos a temperatura ambiente em temperaturas a baixo de 150 °C, outro ponto de relevância é que em comparação com os solventes orgânicos tradicionais, os DES's não são considerados como solventes orgânicos voláteis e geralmente não são inflamáveis, fazendo com que seja um solvente conveniente de se armazenar (ZHANG, et al., 2012).

Além disso, os DES's exibem propriedades incomuns de solvatação onde são influenciadas claramente pela ligação de hidrogênio, fazendo com que resulte em alta afinidade com todos os compostos capazes de doar elétrons ou prótons. Com isso, os solventes próticos tenderá a ser miscível com o DES, enquanto os apróticos tendem a ser imiscíveis (DURAND, et al., 2013).

3.4 LÍQUIDOS IÔNICOS X SOLVENTES EUTÉTICOS

Como já citado anteriormente, os Solventes Eutéticos (DES) e os Líquidos Iônicos (LI) compartilham de muitas características e propriedades muito semelhante, onde podemos citar como por exemplo densidade, viscosidade, condutividade, não inflamáveis e baixa pressão de vapores, fazendo com que esses materiais sejam de grande interesse para vários processos industriais (SINGH, et al., 2012).

Na formação dos DES's, podemos citar que não ocorre “nenhuma reação”, pois não existe a formação de novas ligações entre as moléculas onde as duas substâncias estão presente, diferente no caso dos LI's onde as interações intermoleculares original a formação do produto em uma determinada composição fazendo com quem vários parâmetros, como capacidade de dissolução, propriedades físicas e o comportamento de fase, sejam alterados fazendo variar as proporções dos seus compostos.

Um ponto de grande bastante interessante, até com relação a aplicações e adequações aos termos da “Química Verde”, os solventes eutéticos são compostos que não tem toxicidade e materiais biodegradáveis (LOBO, et al., 2012). Por esses e outros motivos os DES são considerados uma melhor alternativa aos solventes

voláteis convencionais.

3.5 BIOPOLÍMEROS

Nos últimos anos, pesquisadores tem se dedicado a pesquisas para desenvolver materiais para embalagens biodegradáveis com a composição de polímeros naturais e blendas poliméricas com biopolímeros, aplicados para embalagens alimentícias e também na agricultura (AIDER, 2010). Devido ao descarte realizado dos plásticos comercialmente utilizados, onde a maior parte destes resíduos é encaminhada para aterros a céu aberto, onde são materiais de difícil degradação, sendo que alguns exigem mais de 100 anos para degradarem-se totalmente, fato que causa um grande impacto ambientalmente (SOARES, et al., 2015).

Desde 1940, os plásticos mais utilizados comercialmente são: polietileno, polipropileno, poliestireno, poli (tereftalato de etileno) e poli (cloreto de vinila). O emprego de plásticos sintéticos possui como principais características a questão do baixo custo de produção, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo esse último como já citado uma característica de maior desvantagem para a sua utilização em questão de não ser ambientalmente benéfica (SOARES, et al., 2015). Devido ao fato de ser um material hidrofóbico, o plástico não permite a ação microbiana, com isso, a alternativa proposta é a substituição dos derivados de petróleo por novas matérias-primas como amido para obter assim os biopolímeros, podendo ser denominados de biofilmes.

Biopolímeros, ou também conhecidos como Biofilmes, são formulados a partir de materiais biológicos, podendo ter a ação de barreira a elementos externos e protegendo os produtos embalados de danos físicos e/ou biológicos, fazendo assim que a vida útil do material seja maior. Com isso, os biofilmes possuem uma atividade de inibir ou reduzir a permeabilidade de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, lipídios, aromas, dentre outros, pois promovem uma barreira semipermeável (REIS, et al., 2011). Outras propriedades de interesse na obtenção de biofilmes é as propriedades a qualidade de comestibilidade torna-se interessante principalmente na preservação de alimentos *in natura* cujo tempo de vida útil é bastante reduzido, como frutas e hortalícias (FAKHOURI, et al., 2007).

Em relação a degradação desses materiais, os biopolímeros, podem ser divididos em duas classes principais que são: fotodegradáveis e biodegradáveis (BRITO, et al., 2011). Onde basicamente a primeira classe baseia-se em degradação

foto-oxidativa após exposição a luz solar. Na classe dos biodegradáveis, o processo de degradação é realizado pela ação de micro-organismos de caso natural, tais como bactérias, fungos e algas, fazendo com que o processo resulte em fragmentos de baixo peso molecular. A degradação pode ser aeróbia ou anaeróbia, obtendo-se assim como resultado o dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos, metano e biomassa (GIESSE, 2003).

Atualmente alguns biopolímeros já são aplicados no mercado, sendo utilizados por grandes empresas na área alimentício como por exemplo a McDonald's, a Pepsi ou a Danone, e são aplicadas predominantemente para embalar produtos perecíveis, tais como frutas e vegetais, ou utilizando com produtos que tem uma longa vida de prateleira, como massas e batatas, que não estabelecem grandes propriedades de barreira a água e oxigênio.

Os polímeros naturais são provenientes de quatros fontes, onde podem ser: de origem animal, obtendo colágeno/gelatina, de origem marinha, obtendo quitina/quitosana, de origem agrícola, obtendo proteínas e polissacarídeos, e por último de origem microbiano, obtendo ácido poliláctico (PLA) e polihidroxialcanoatos (PHA) (COLTRO, et al., 2008).

3.5.1 Amido de *M.esculenta*

Uma das principais fontes de carboidratos em diversos países no mundo, *Manihot esculenta* Crantz, conhecida popularmente como mandioca, tem a área plantada como uma das mais representativas dentre as culturas para obtenção de amido. No Nordeste brasileiro, a mandioca apresenta como um material de grande importância socioeconômica pois além de ser utilizado com um alimento rico em carboidratos, também dispõe de fonte de amido de excelência para produções de alimentos, *in natura* e processados; fabricação de papel e papelão; entre finitas outras utilidades nas indústrias de cosméticos, medicamentos e químicos (FIORDA, et al., 2013).

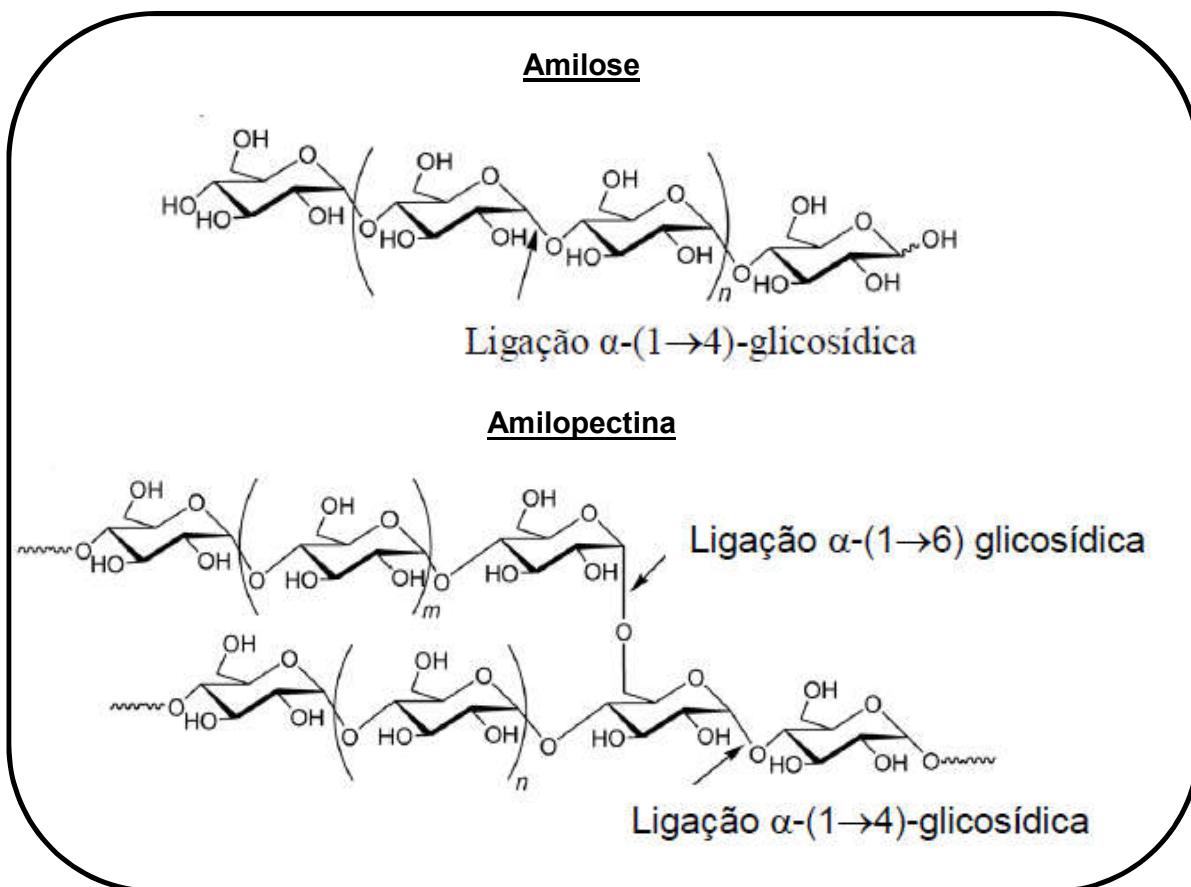
Diante disso, o amido é considerado um dos mais promissores para futuros materiais, principalmente pela união de dois fatores que proporciona uma incitação nas pesquisas que são o preço e desempenho. O amido de *M.esculenta* é conhecido na elaboração de materiais biodegradáveis.

O amido é um polissacarídeo produzido de forma enzimática pelas plantas como fonte de energia, sendo armazenada nas células de sementes, raízes e

tubérculos na forma de grânulos (CEREDA, *et al.*, 2001). A estrutura desse polissacarídeo é constituída pela mistura de dois polissacarídeos, que são a amilose e amilopectina, portando suas proporções variadas em função da origem botânica do material (MOLAVI, *et al.*, 2015).

A estrutura da amilose, essencialmente linear, é formada por unidades de α-D-glicopiranossil ligadas em α-(1,4), com poucas ligações α-(1,6), com <0,5%, nos pontos de ramificação. Já a estrutura da amilopectina é formada por cadeias de α-D-glicopiranose unidas em α-(1,4), sendo altamente ramificada, com entre 5 ou 6 % das ligações em α-(1,6) (CEREDA, *et al.*, 2001). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais.

Figura 03 – Estruturas químicas da amilose e da amilopectina.



Fonte: Adaptada de Nelson e Cox (2005).

3.6 FORMULAÇÃO DOS BIOFILMES

A formulação de filmes envolve a utilização de vários componentes, cada um com uma finalidade específica. Onde os principais componentes para obter o filme são: um biopolímero formador de filme, de alto peso molecular, e um plastificante (CUQ, et al., 1997). Além dos principais componentes podem ser incorporados outros como o agente de ajuste de ph, solventes diversificados. Para aprimorar os filmes desenvolvidos também podem ser incorporados a formulação componentes como: agentes anti-microbiológicos, vitaminas, antioxidantes e corantes.

Quando todos os componentes necessários para a formulação dos filmes estão em forma de solução, esta é denominada de solução formadora de filme ou solução filmogênica. A formação dos filmes ocorre devido à consignação de interações inter e intramoleculares ou entrecruzamento entre as cadeias poliméricas envolvidas, dando origem a uma rede tridimensional semirrígida provocando a movimentação do solvente. O grau de coesão depende da estrutura polimérica, do solvente, da temperatura usada na evaporação do solvente e da presença de outras moléculas, como por exemplo, o plastificante envolvido no processo (THARANATHAN, 2003).

Para aplicações na formulação dos biofilmes, podem ser utilizadas três tipos de métodos: *dipping*, *spraying* e *casting*.

Onde o método *dipping* e *spraying* se baseiam na formação do filme no próprio produto que será recoberto, onde no primeiro método após a formação da solução filmogênica ocorre um mergulho do produto primeiramente e no segundo método ocorre a pulverização desta solução sobre o produto.

O método *casting*, é bastante útil para formar filmes não fixos, é inicialmente desenvolvido para filmes não comestíveis e além de ser utilizada para analisar as propriedades filmogênicas dos biomateriais. A técnica consiste na utilização de moldes onde é depositada a solução filmogênica, permitindo que exista o controle da espessura dos filmes através da quantidade a ser depositada e da variação das espessuras aparente da solução quando acondicionadas nos moldes (CUQ, et al., 1996).

Os filmes obtidos a partir do amido de materiais renováveis tendem a apresentar algumas desvantagens em relação as suas aplicações, sendo assim necessário a adição de agentes que façam que cumpram o objetivo designado. Onde existe a possibilidade da adição de compostos que possuem a função de oferecer flexibilidade ao material formado, melhorar sua trabalhabilidade, que são os

plastificantes. Entre os mais utilizados no processo de produção de biofilmes está o glicerol como agente plastificante.

Preferencialmente, o plastificante tem que ter o caráter compatível com o polímero utilizado na formulação do filme a ser obtido, pois as alterações provocadas no material dependeram desta compatibilidade como também da concentração a ser adicionada a formulação. Os agentes plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros (AIMOTO SHIMAZU, *et al.*, 2007), com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças na formação do filme, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítreia (T_g) (MALI, *et al.*, 2010). Outras características dos biopolímeros também são motivadas pela presença de um agente plastificante em sua formulação, onde pode ocorrer um aumento na hidrofilicidade e permeabilidade a vapores de água (MALI, *et al.*, 2010).

Habitualmente líquidos, com baixas pressões de vapor e baixos pesos moleculares, são utilizados como agentes plastificantes onde agem aumentando a distância entre as cadeias poliméricas, pois ocupam espaços entre elas, e como resultado reduzem as interações intermoleculares fazendo com que haja um aumento na flexibilidade do polímero (MADALENO, *et al.*, 2009). Considerando a questão do material necessitar de compostos capazes de melhorar as propriedades físico-química e que adeque a formulação, e também ao processo sustentável, os pesquisadores tem direcionado sua atenção para a utilização de Solvente Eutéticos e Líquidos Iônicos que tem características que adequam ao processo e são capazes de tanto melhorar as propriedades como tornar fontes de aditivos para o filmes, como aditivos alimentares ou acrescentar atividade antimicrobiana.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Serão apresentados neste capítulo os métodos utilizados para a obtenção dos resultados dos objetivos, como a metodologia tendo como tópicos principais a Síntese dos solventes eutéticos, a Caracterização dos solventes eutéticos e a Preparação dos biofilmes. Para a realização desse devido trabalho, os equipamentos inerentes ao processo de síntese, aplicação e caracterização por espectroscopia de infravermelho foram realizados no Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal da Paraíba – LASOM-PB.

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Para a realização das sínteses desse devido trabalho de conclusão de curso, foi utilizado reagentes e solventes de qualidade técnica ou P.A. e/ou purificados de acordo com procedimentos habituais de laboratório.

Para a preparação dos biofilmes foi utilizado amido a partir da *M. esculenta Crantz* (popularmente conhecida por mandioca), onde foi obtido comercialmente na cidade de Areia-PB na forma *in natura*.

4.2 SÍNTESE DOS SOLVENTES EUTÉTICOS

A rota sintética seguida para obtenção da série de solventes eutéticos foi adaptada tendo como referência a realizada por Paula Ossowicz *et al.* (2017). Onde a rota seguida baseou-se em apenas uma etapa para a formação dos solventes eutéticos propriamente ditos, foi realizado uma reação com quantidades equimolares de Cloreto de Benzalcônio e aminoácidos (na qual foram utilizados: glicina, ácido glutâmico, ácido aspártico, fenilalanina, L-cisteína, L-leucina), sob agitação magnética constante de vinte e quatro horas, sendo a temperatura ambiente, utilizando a acetonitrila como solvente na reação. Após o período de agitação, foi realizado uma filtração para remoção do sal precipitado e em seguida realizado a evaporação do solvente utilizando o evaporador rotativo sob vácuo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

A análise de Espectroscopia no infravermelho foi realizada em equipamento espectrofotômetro FTIR modelo IRPrestige-21, do fabricante Shimadzu, usando

pastilhas de brometo de potássio (KBr). As leituras foram realizadas na faixa de 4000-400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para a análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) as amostras foram enviadas para o Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises – LMCA/UFPB para obtenção dos espectros, os espectros foram obtidos por dois tipos de aparelho: Varian Mercury Spectra AC 20 (200 MHz para ¹H) e aparelho Bruker Ascend (400 MHz para ¹H). As amostras foram colocadas em um tubo de 5mm e utilizando DMSO-d6 como solvente.

4.4 PREPARAÇÃO DOS BIOFILMES

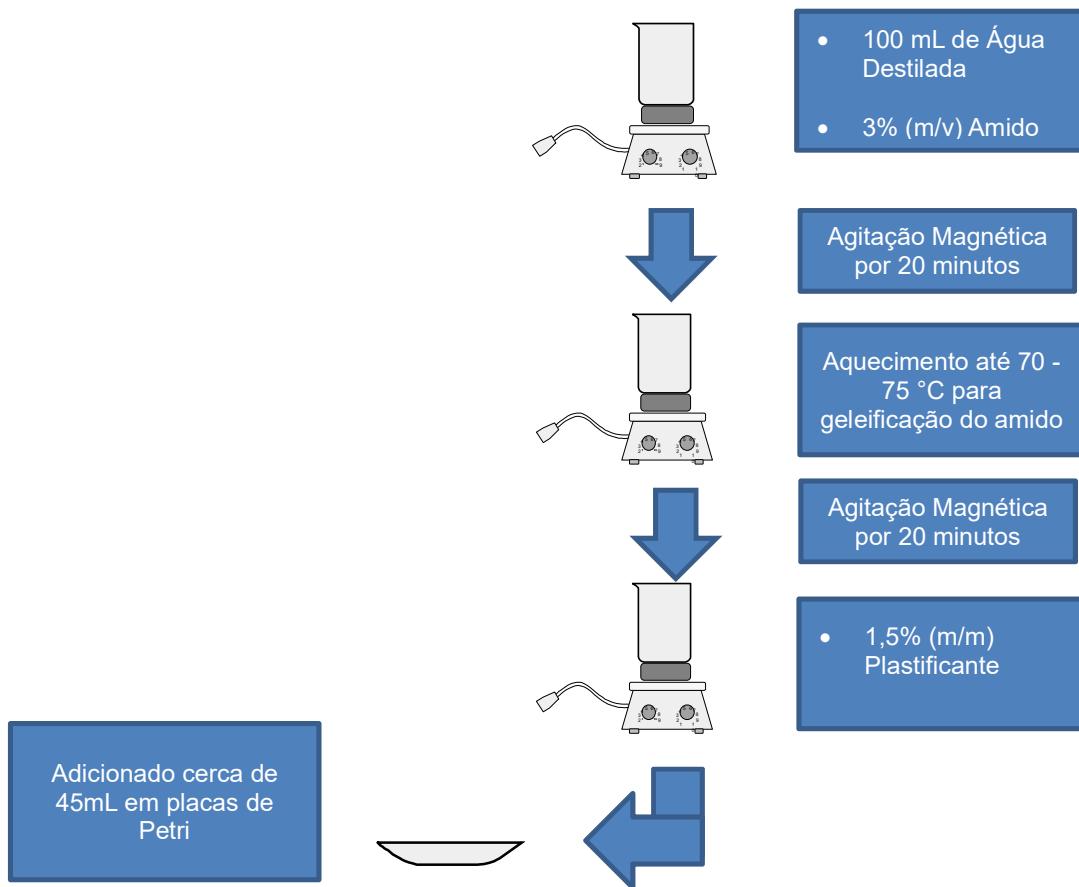
Os biofilmes foram preparados, como já citado anteriormente, a partir do amido de *M. esculenta Crantz*. A fécula após obtida comercialmente, foi lavada, drenada (3 a 4 vezes), peneirada e secada ao ar durante aproximadamente 48 horas. Em seguida, parte da fécula foi colocada para secar em uma estufa com temperatura controlada (105°C, 24 horas ou até que a massa estivesse constante). Os dados de massa obtidos foram utilizados para determinar a umidade presente (LUTZ, 2008).

Para a obtenção do biofilme, foi aplicado o método *casting*, o qual se baseia em um aquecimento da mistura sob agitação constante até a temperatura de geleificação (que no amido de *M. esculenta Crantz* é cerca de 70°C), para em seguida adicionar o composto plastificante na qual foi utilizado para cada filme como apresentado na **Figura 04**. Após finalizada a formação da solução filmogênica seguindo as quantidades apresentadas na **Tabela 01**, foram depositadas aproximadamente 45 mL em placas de petri medindo 10 cm de diâmetro, e deixadas por aproximadamente 48 horas. Os filmes permaneceram em umidade controlada durante 48 horas onde em seguida foram realizadas as análises necessárias.

Tabela 01 – Quantidades utilizadas para a solução filmogênica.

Ingrediente	Quantidade
Água destilada	100 mL
Amido de <i>M. esculenta Crantz</i>	3 % (m/v)
Plastificante	0,5 - 1,5 % (m/m)

Figura 04 - Fluxograma para síntese dos biofilmes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.1 Espessura

O parâmetro espessura foi medido com a utilização de um paquímetro para a caracterização dos biofilmes obtido.

4.4.2 Propriedades ópticas

O procedimento para realização das análises das propriedades ópticas foi realizado em triplicata, onde os biofilmes obtidos foram cortados em retângulos e colocados em cubetas de quartzo em um espectrofotômetro (Drawell, modelo DU-8200 UV/VIS) para a medição da transmitância (%T) e absorbância (Abs). Os dados obtidos após a medição no equipamento e os dados da espessura (δ mm) foram utilizados na **equação 1** (ASTM, 2003) e **equação 2** para encontrar o percentual de transparência (T) e opacidade dos biofilmes obtidos.

$$T = \frac{\log \%T}{\delta} \quad \text{equação 1} \qquad \text{Opacidade} = \frac{Abs}{\delta} \quad \text{equação 2}$$

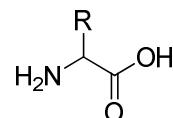
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados e discussões sobre os objetivos alcançados durante o desenvolvimento desse devido trabalho, relacionados com síntese dos solventes eutéticos e suas devidas condições reacionais, o estudo da ação plastificante em biofilmes derivados do amido de *M. esculenta* e as devidas caracterizações.

5.1 NUMERAÇÃO E NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS

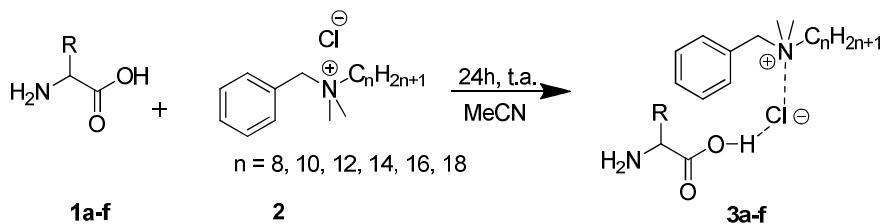
Foram estabelecidos no devido trabalho, a seguinte numeração: os materiais de partida, no caso aminoácidos, como 1a-f, Cloreto de Benzalcônio como 2 e por último os solventes eutéticos obtidos, como 3a-f. A numeração dos compostos como outros dados são apresentadas nas **Tabelas 02 e 03** a seguir:

Tabela 02 – Nomenclatura e numeração dos aminoácidos 1a-f



1a-f

Numeração	Aminoácido	R	Abreviação
1a	Glicina	-H	Gly
1b	Ác. Glutâmico		Glu
1c	Ác. Aspártico		Asp
1d	Fenilalanina		Fen
1e	L-Cisteína		Cis
1f	L-Leucina		Leu

Tabela 03 – Nomenclatura e numeração dos Solventes Eutéticos 3a-f obtidos.

Numeração	LI	Nomenclatura
3a	[BA][Gly]	Glicinato de Benzalcônio
3b	[BA][Glu]	Glutamato de Benzalcônio
3c	[BA][Asp]	Aspártato de Benzalcônio
3d	[BA][Fen]	Fenilalaninato de Benzalcônio
3e	[BA][Cis]	Cisteínato de Benzalcônio
3f	[BA][Leu]	Leucinato de Benzalcônio

5.2 SÍNTSE DOS SOLVENTES EUTÉTICOS

Para obtenção dos Solventes Eutéticos Profundos (DES), a única etapa existente, uma simples reação de metátese, foi possível obter os solventes eutéticos como líquidos a temperatura ambiente, com as devidas características semelhantes a referência seguida, onde podemos citar a característica de obter líquidos de alta viscosidade, sem coloração de grande maioria transparentes com poucos obtidos com coloração amarelo claro. Na obtenção dos DES, os rendimentos foram satisfatórios e variaram de 36 a 67%, como apresentado na **Tabela 04**.

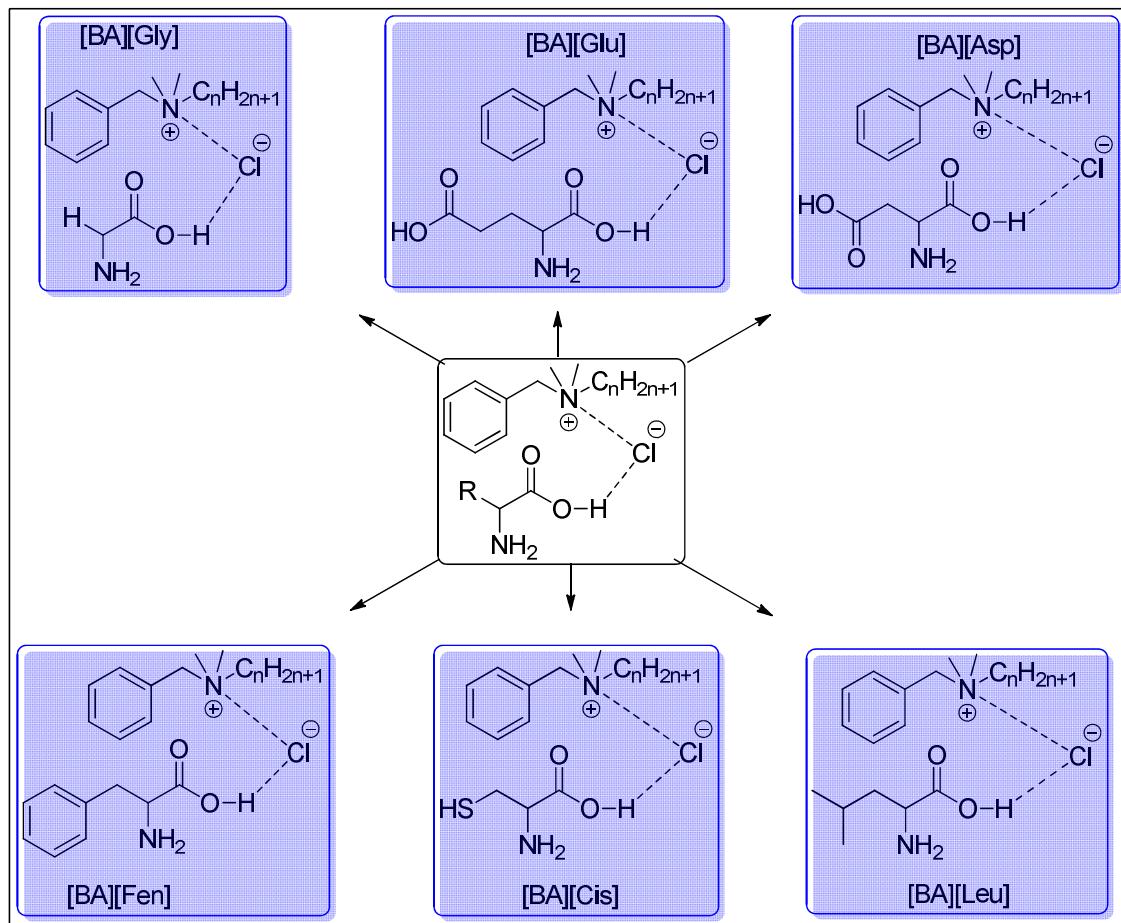
Tabela 04 – Rendimento dos DES 3a-f sintetizados

Numeração	Rendimento (%)
3a	37,0
3b	36,0
3c	53,5
3d	53,0
3e	67,0
3f	62,0

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS

A proposta inicial deste trabalho estava direcionada para a utilização do cloreto de benzalcônio na síntese de líquidos iônicos (LI), os quais seriam cinco compostos inéditos e apenas um conhecido na literatura e através de um protocolo adaptado de um artigo publicado por Ossowicz, *et al.*, (2017). No entanto, a partir dos dados de caracterização, obtidos por espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de próton, foi possível perceber que não houve a síntese dos LI porém ocorreu a formação de solventes eutéticos profundos (DES). Com isso, a realização deste trabalho resultou em uma série com seis novos solventes eutéticos profundos, sendo estes derivados do cloreto de benzalcônio e aminoácidos.

Figura 05 - Novos solventes obtidos neste trabalho.

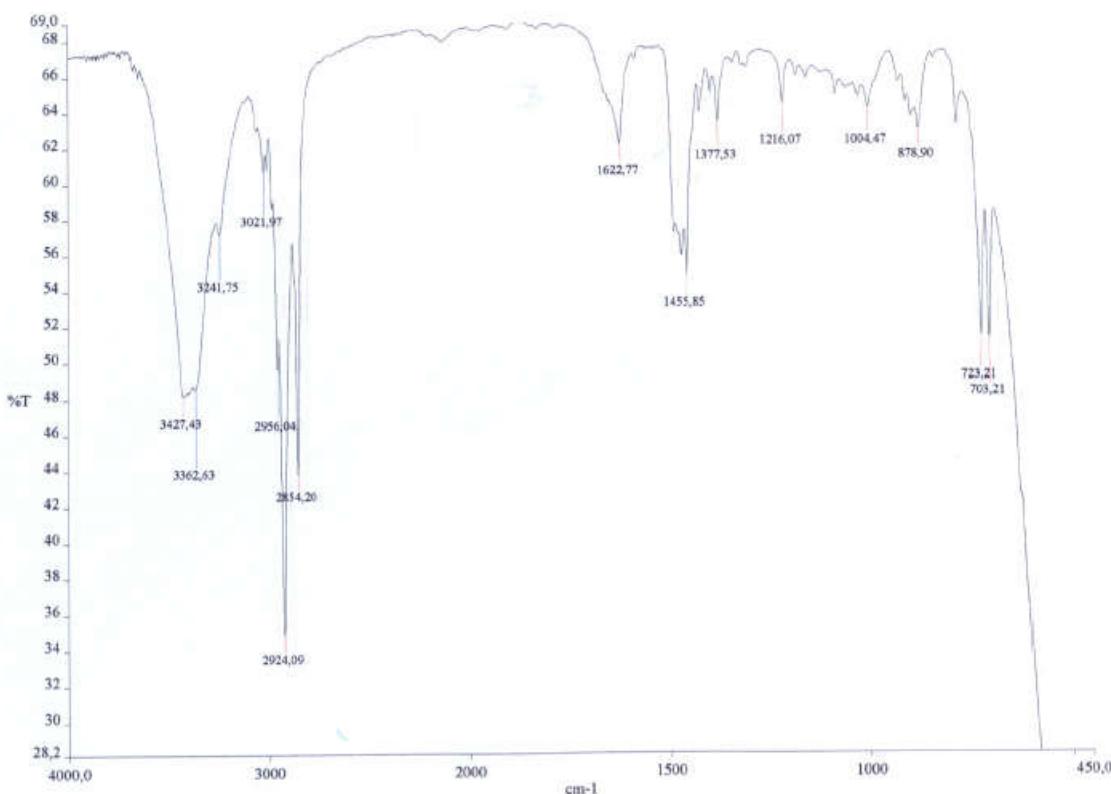


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho

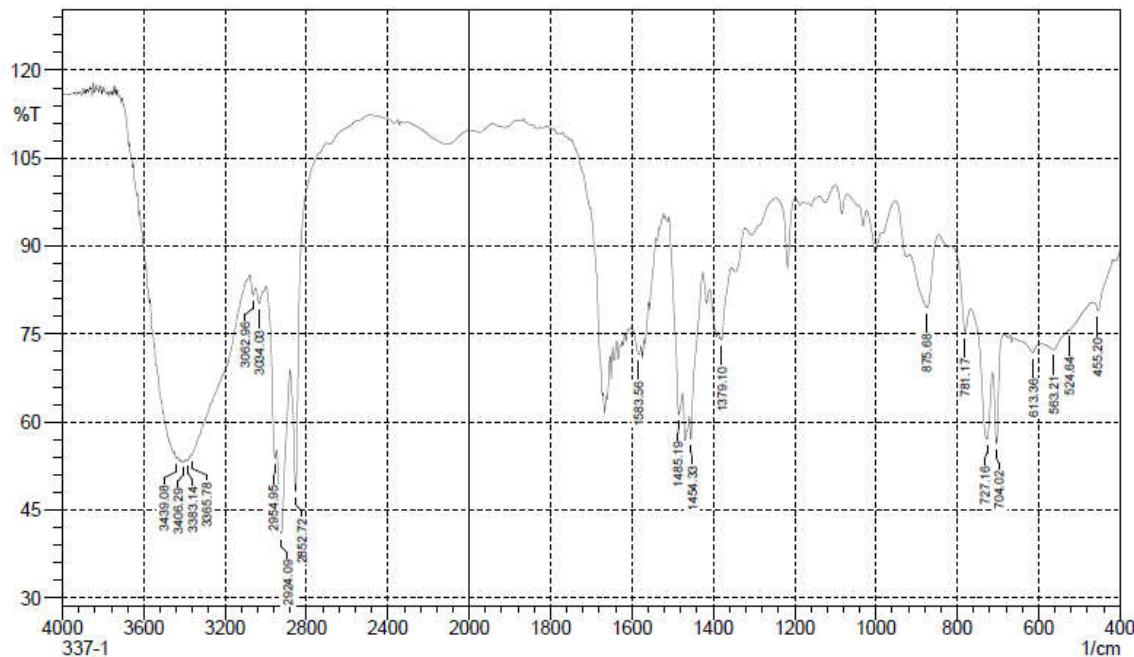
Os espectros de infravermelho foram registrados para ilustrar as mudanças ocorridas após a aplicação da metodologia de síntese, e foram essenciais para a verificação das possíveis ligações ou não presentes entre o cloreto de benzalcônio e os aminoácidos envolvidos. Os espectros de infravermelho dos compostos obtidos encontram-se no **ANEXO A** deste trabalho. Para melhor visualização e discussão, foi colocado o espectro do cloreto de benzalcônio (**Figura 06**) que foi utilizado como referência para a discussão. O espectro do solvente eutético profundo [BA][LEU] está apresentado na **Figura 07**.

Figura 06 - Espectro de infravermelho do Cloreto de Benzalcônio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 07 - Espectro de infravermelho do solvente eutético [BA][Leu].



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando-se os espectros apresentados, é evidente que a presença das bandas típicas do cloreto de benzalcônio foram preservadas, nas quais algumas delas são o estiramento dos hidrogênios ligados ao anel aromático (H-Ar) na região de 729 – 704 cm⁻¹, estiramento da cadeia alquílica (CH₃/CH₂) na região de 1485 – 1454 cm⁻¹, estiramento característico de ligação de alcanos onde tem ligações C-H na região de 3000 - 2850 cm⁻¹, estiramento do aromático (C=C) na região de 1622 cm⁻¹ e outro estiramento característico para verificação do cloreto de benzalcônio é o de ligação de aminas (C-N) na região de 1379 cm⁻¹. Os dados apresentados aqui estão de acordo com a literatura (BARBOSA, 2013).

Também foi observado a partir dos espectros, que as bandas típicas dos aminoácidos também estão presentes em todos os espectros dos solvente eutéticos profundos sintetizados, nas quais algumas delas são o estiramento largo de hidroxila (O-H) por volta de 3600 – 3200 cm⁻¹, estiramento característica de aminas (N-H) por volta de 1640 – 1550 cm⁻¹, estiramento de ligação C=O de ácidos carboxílicos por volta de 1725 – 1700 cm⁻¹ (BARTH, 2000).

Foi observado nos espectros algumas bandas que apresentavam-se ausentes ou concentrações menores apareceram em concentrações maiores, como por

exemplo, o estiramento por volta de 1725 – 1550 cm⁻¹, que houve uma sobreposição de sinais, já que nessa região apresentam-se sinais característicos das duas substâncias, como o estiramento de amina dos aminoácidos (N-H) e o estiramento do aromático presente no cloreto de benzalcônio (C=C) que está na região de 1640 – 1550 cm⁻¹, fazendo com que o sinal apresente-se com uma maior intensidade. Outro sinal de importância que foi observado nessa faixa foi o estiramento característico de ligação C=O presente nos aminoácidos que se apresenta ausente no espectro do cloreto de benzalcônio e presente no espectro do [BA][Leu]. Um sinal de fácil observação apresentado no espectro do solvente eutético [BA][Leu] é a banda larga característica de hidroxila (O-H) presente nos aminoácidos e apresentando-se por meio de uma sobreposição no espectro.

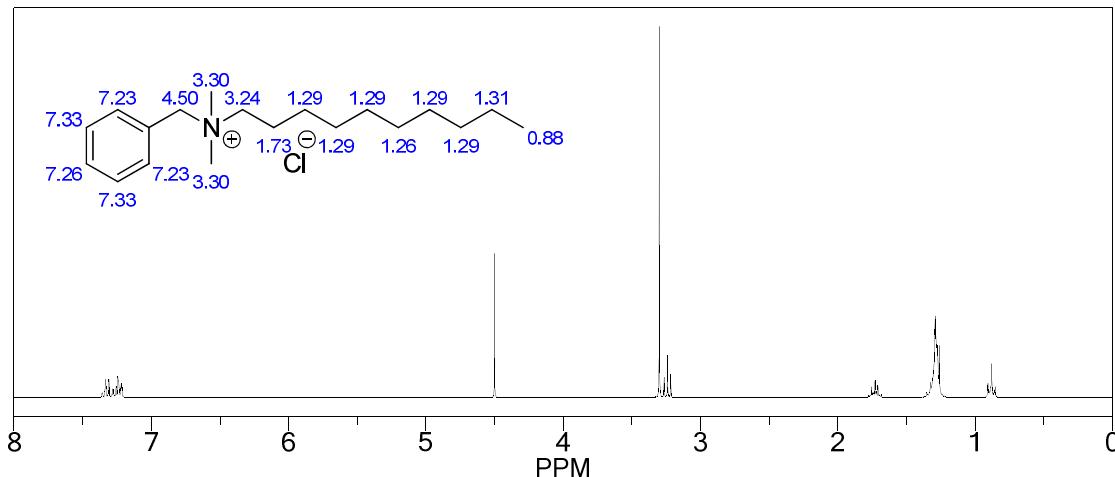
Portanto, concluiu-se que não houve modificação na estrutura entre o Cloreto de Benzalcônio e os aminoácidos utilizados, pois não ocorreu o aparecimento de uma nova banda, o que existiu foi a sobreposição de dois espectros de substâncias diferentes. Este tipo de fenômeno é típico dos DES, pois são preservados todos os grupos presentes nos compostos participantes da mistura eutética (LI, et al., 2015).

5.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN – ¹H)

Diferentemente dos espectros de infravermelho, os quais foram analisados para confirmar a presença dos grupos funcionais envolvidos nos produtos formados, a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ¹H) nos fornece informações sobre a estrutura presente na amostra (FERREIRA e TAVARES, 2006).

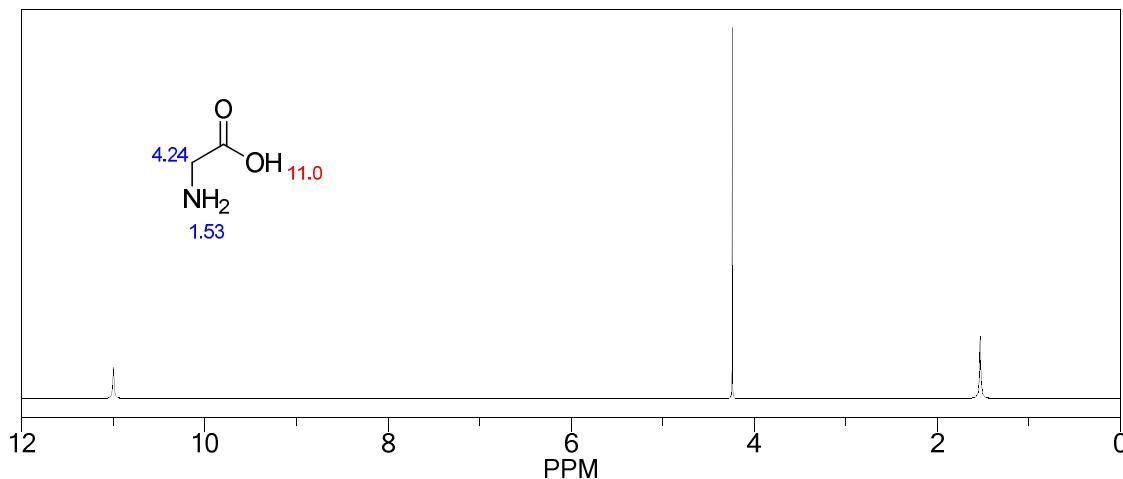
Neste trabalho, foram analisados os espectros RMN – ¹H de dois solventes eutéticos sintetizados, que foram os [BA][Gly] e o [BA][Cys], que se encontram no **ANEXO B** e para melhor visualização e discussão, foram simulados os espectros dos RMN – ¹H ,por meio da utilização do software ChemDraw da PerkinElmer's, dos compostos utilizados para esta síntese, Cloreto de Benzalcônio na **Figura 08** e o aminoácido, no caso a glicina **Figura 09**. Para a discussão foi utilizado o espectro do solvente eutético [BA][Gly], **Figura 10**, por ser o de estrutura mais simples dos aminoácidos e os outros solventes eutéticos obtidos apresentarem sinais semelhantes.

Figura 08 - Espectro de RMN de ^1H do Cloreto de Benzalcônio, obtido através da simulação no software ChemDraw .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 09 - Espectro de RMN de ^1H da Glicina, obtido através da simulação no software ChemDraw.



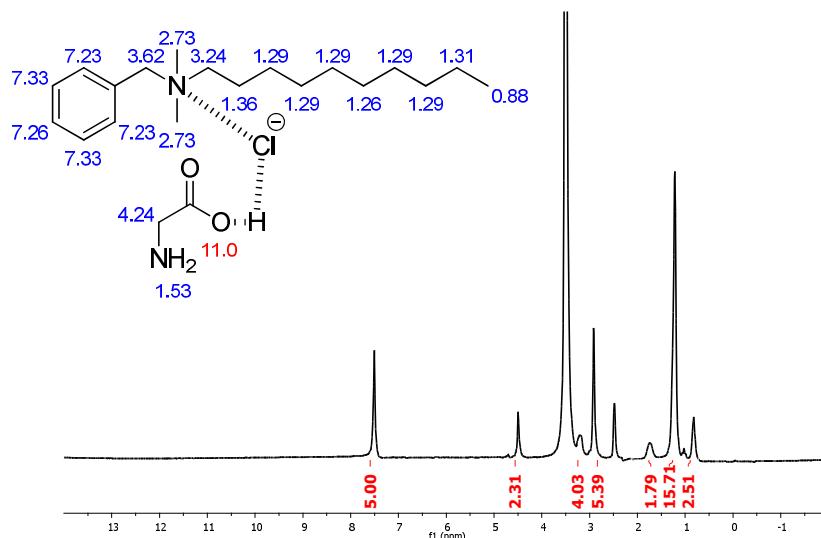
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostrado nas **Figuras 08 e 09**, os espectros do cloreto de benzalcônio e da glicina tem sinais bem característicos e, embora a glicina apresente menos sinais, devido ao menor número de hidrogênios em sua estrutura, os dois compostos utilizados como materiais de partida (MP) tem sinais no espectro de RMN – ^1H em regiões próximas, com exceção do sinal fraco da hidroxila do grupo ácido carboxílico

em 11 ppm, fazendo com que espere-se sinais sobrepostos no espectro do composto [BA][Gly].

Como pode ser observado na **Figura 10**, o espectro do solvente eutético [BA][Gly] apresentou um sinal muito semelhante com os MPs, onde todos os hidrogênios envolvidos na duas moléculas se encontram presentes no espectro, com exceção do sinal fraco da hidroxila do ácido carboxílico do aminoácido que pode ser justificado a ausência devido ao fato da amostra ter absorvido muita umidade na bancada de espera da central analítica. Na **Figura 10**, apresentou-se os sinais característicos das duas substâncias como mencionado anteriormente e podemos citar a presença da glicina (aproximadamente $\delta = 1,53$ ppm do $-\text{NH}_2$ e aproximadamente $\delta = 4,24$ ppm do $-\text{CH}_2$) e do cloreto de benzalcônio (aproximadamente $\delta = 7,33$ ppm do aromático ($-\text{CH}-$), a presença da cadeia alquílica ($-\text{CH}_2-$) em aproximadamente $\delta = 1,29$ ppm, a metila ($-\text{CH}_3$) mais protegida em aproximadamente $\delta = 0,88$ ppm e as duas metilas ($-\text{CH}_3$) ligadas ao grupo amônio quaternário em aproximadamente $\delta = 2,73$ ppm). Para a formação de solventes eutéticos é necessária a utilização de um cátion e um ânion, no caso o cloreto como ânion e benzalcônio como cátion, e um doador de ligação de hidrogênio (HBD – *Hydrogen-bond Donors*), neste caso a glicina, para a formação de um ânion complexo ($\text{ânion}+\text{HBD}$) e formar uma ligação iônica com o cátion (D'AGOSTINO, *et al.*, 2011). Devido a essa formação do ânion complexo, a cadeia alquílica ($-\text{CH}_2-$) ligada ao anel aromático e ao nitrogênio quaternizado, ocorre um deslocamento, em relação ao espectro do MP, já que no espectro do solvente eutético [BA][Gly] este sinal está na região de $\delta = 3,50$ ppm. A visualização deste sinal foi parcialmente comprometida devido a sobreposição do sinal da água presente na amostra.

Figura 10 - Espectro de RMN ^1H do solvente eutético [BA][Gly].



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 ESTUDO DO POTENCIAL PLASTIFICANTE

Um critério de grande relevância para este estudo do potencial plastificante em filmes biodegradáveis é a concentração necessária para que o agente plastificante seja responsável pela desestruturação do amido nativo, a partir da capacidade de formar ligações de hidrogênio que aditivos dessa categoria normalmente possuem. O composto plastificante mais usual em soluções filmogênicas na literatura é o glicerol, porém para a aplicação deste composto é necessário a adição de outros agentes para obtenção de biofilmes com melhores propriedades mecânicas e físico-químicas (FARAHNAKY, *et al.*, 2013). Dentre os produtos obtidos neste trabalho, foi selecionado o solvente eutético [BA][Leu] por ser um derivado de aminoácido interessante para indústria de alimentos e farmacêutica, como por exemplo já ser aplicados, respectivamente, como suplementos alimentares, como lubrificante de comprimidos (AJINOMOTO, 2014), e também pelo bom rendimento obtido na síntese deste composto.

As diferentes concentrações dos plastificantes glicerol e/ou solvente eutético foram utilizadas a fim de avaliar qual destas resultaria na formação do filme (**Tabela 05**). A solução filmogênica foi preparada através da mistura de amido a 3% (aq.) e o agente plastificante foi utilizado em concentrações que variaram de 0,5 a 1,5% (m/m). Na literatura, a concentração do glicerol ideal para a formação do filme é de 1% (m/m) (FARAHNAKY, *et al.*, 2013).

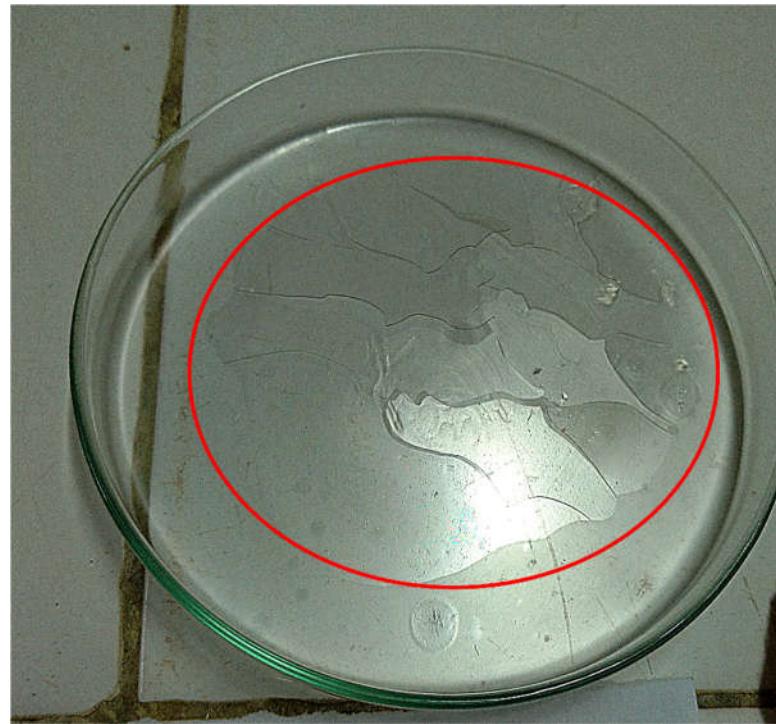
Tabela 05 - Concentrações de plastificante nas formulações de biofilme.

Testes	Glicerol % (m/m)	[BA][Leu] % (m/m)
1		0,50
2		0,75
3	0,50	1,00
4		1,00

Assim, os testes **1** e **2**) não apresentaram a ação plastificante nessas concentrações, ou seja, não houve a formação do filme após o período de secagem e armazenamento. Na segunda batelada de testes como plastificantes (testes **3** e **4**), o solvente eutético mostrou-se satisfatório nas duas concentrações, resultando na formação do biofilme. No entanto, foram observadas fissuras em sua estrutura, como mostradas nas **Figuras 11, 12 e 13**. O processo de secagem dos biofilmes utilizado neste trabalho foi uma adaptação de metodologia de Shimazu, et al., (2007), na qual é necessário a utilização de uma estufa com circulação e renovação de ar a 40°C, que foi utilizado uma secagem a temperatura ambiente em um local com o mínimo de variações possíveis de umidade.

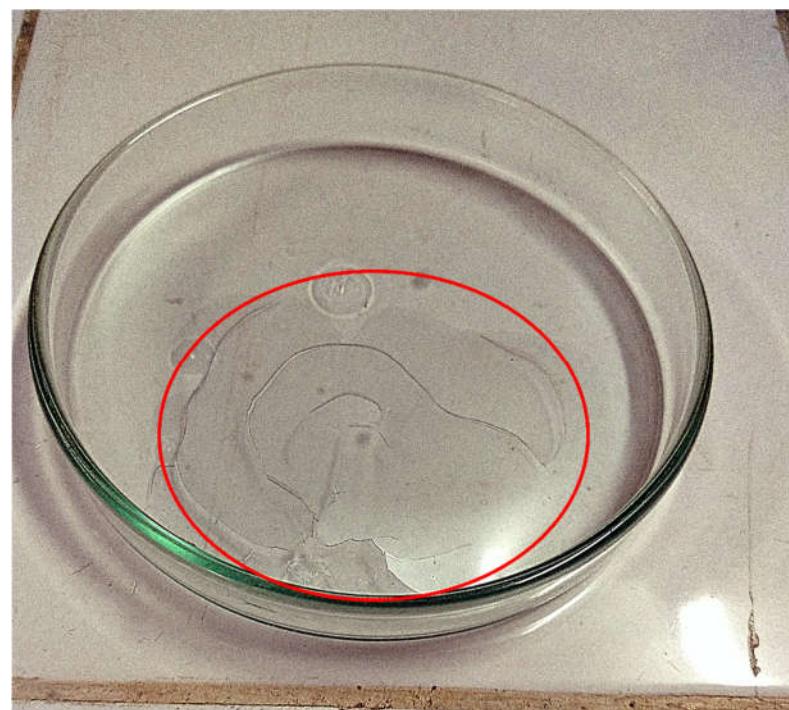
Portanto, temos que o solvente eutético obtido neste trabalho apresenta a ação plastificante para a produção de biofilmes, sendo necessário concentrações menores do composto plastificante do que o utilizado usualmente. No entanto, ainda é necessária uma otimização no processo de secagem para a obtenção de filmes menos quebradiços, que possam ser mais facilmente retirados das placas de Petri e, assim, realizar a caracterização de todos os filmes e atribuir as devidas características a ação plastificante do solvente eutético profundo.

Figura 11 - Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com o DES [BA][Leu] 1,0% (m/m), através do método *casting*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12 - Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com [BA][Leu] 1,0% (m/m) e Glicerol 0,5% (m/m), através do método *casting*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Biofilme obtido a partir de uma solução filmogênica de amido de mandioca com a esquerda o [BA][Leu] 1,0% (m/m) e a direita [BA][Leu] 1,0% (m/m) e Glicerol 0,5% (m/m), através do método *casting*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4.1 Dados de Espessura

Um parâmetro que apresenta influência sobre outras as demais propriedades físicas dos biofilmes é a espessura (Cuq et al., 1996). Desta forma, o controle da espessura é de grande importância para a avaliação da uniformidade desses materiais, a recorrência da medida de suas propriedades e a validação com comparações entre os filmes, porém tratando-se do método *casting*, esse controle apresenta-se mais difícil (SOBRAL, 2000).

Os filmes elaborados neste trabalho apresentaram espessuras semelhantes entre si, onde foram obtidos resultado entre 0,050 mm e 0,053 mm (**Tabela 06**). Diante disso, os filmes se apresentaram pertencentes à faixa de espessura adequada para biofilmes, que se apresentam na faixa de 0,025 – 0,102 mm, e de acordo com análise de outras propriedades pode ser designado uma aplicação mais adequada (SOBRAL, 2000).

Contudo, os biofilmes de amido com a adição de glicerol como plastificante tende a apresentar uma espessura reduzida, devido ao composto ter maior facilidade a se ligar a matriz de amido (SOARES, et al., 2014). Porém, com a adição do glicerol na formulação referente ao teste 3, houve um pequeno aumento na espessura, mostrando que o solvente eutético se apresenta como um plastificante interessante,

já que possui facilidade para formar interações intermoleculares com o amido de mandioca.

Tabela 06 – Dados de espessura de biofilme deste trabalho.

Testes	Glicerol % (m/m)	[BA][Leu] % (m/m)	δ (mm)
1		0,50	-
2		0,75	-
3	0,50	1,00	0,052
4		1,00	0,050

δ : Espessura;

5.4.1 Dados das Propriedades Ópticas

Os dados relacionados a transparência e opacidade dos biofilmes obtidos neste trabalho estão apresentados na **Tabela 07**. Os filmes que foram obtidos a partir de soluções filmogênicas na presença apenas dos solventes eutéticos como agentes plastificantes (**Teste 4**), apresentaram maiores valores na transparência e com a adição de uma pequena quantidade de glicerol (**Teste 3**) na formulação, houve a diminuição nos valores de transparência. Consequentemente, os valores de opacidade confirmam isso, pois o **Teste 3** apresenta-se como um material mais opaco e os biofilmes oriundos unicamente dos solventes eutéticos tem níveis menores de opacidade.

Tabela 07 – Dados das propriedades ópticas dos biofilmes deste trabalho.

Testes	δ (mm)	%T	Abs	Transparência (mm ⁻¹)	Opacidade (mm ⁻¹)
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	0,052	65,8	0,381	34,96	7,33
4	0,050	73,6	0,304	37,34	6,08

δ : Espessura; %T: Transmitância; Abs: Absorbância

6 CONCLUSÃO

A realização deste trabalho resultou no desenvolvimento de novos compostos de caráter “verde” e de fácil acesso, os quais são de grande importância como alternativas sustentáveis, que beneficiem tanto o meio ambiente como a nós mesmos. Neste trabalho, foram sintetizados seis novos solventes eutéticos profundos inéditos que são derivados da utilização do cloreto de benzalcônio e aminoácidos (compostos biodegradáveis), fazendo com que este protocolo esteja inserido nos Princípios da Química Verde.

A rota sintética escolhida se mostrou eficaz para a obtenção de novos solventes eutéticos, por ser bastante simples e econômica, com rendimentos satisfatórios. Foi possível confirmar a formação dos produtos através da utilização de técnicas espectroscópicas como espectroscopia no infravermelho, que foi essencial para a identificação do produto resultante, e RMN de ^1H , para a confirmação do produto resultante.

Os estudos preliminares de aplicação dos solventes eutéticos como agentes plastificantes para a formulação de biofilmes derivados do amido de *M.esculenta* Crantz (conhecida como mandioca) se mostrou bastante satisfatório, por conta da confirmação do ter ação plastificante, mesmo sendo utilizado em baixas concentrações. Além disso, as características de espessura e transparência estão de acordo com os parâmetros esperados para biofilmes, mas é necessária uma adaptação para melhoramento do processo de secagem para analisar características do biofilme obtidos e assim estudar suas possíveis aplicações.

Portanto, neste trabalho foi possível desenvolver uma metodologia de síntese de novos solventes eutéticos profundos baseados na estrutura do cloreto de benzalcônio e diferentes aminoácidos de forma simples e econômica, os quais demonstraram potencial para serem utilizados como aditivos plastificantes alternativos.

REFERÊNCIAS

AIDER, Mohammed. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 837–842, 2010.

AIMOTO SHIMAZU, Angélica; MALI, Suzana; EIRAS GROSSMANN, Maria Victória. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, 2007.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2009.

BARBOSA, L. C. A. **ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO: NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**. 1º ed. [s.l.]: Ed. UFV, 2013.

BARTH, Andreas. The infrared absorption of amino acid side chains. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 74, n. 3, p. 141–173, 2000.

BRITO, G F; AGRAWAL, P; ARAÚJO, E M; et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. p. 13, 2011.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; et al. Propriedades gerais do amido. 2001.

CORTEZ-VEGA, William Renzo; BAGATINI, Daniela Cardozo; SOUZA, Juliana Tais Andreghetto de; et al. Biofilmes nanocompósitos obtidos de isolado proteico de corvina (*Micropogonias furnieri*) e Montmorilonita: avaliação das propriedades físicas, mecânicas e de barreira. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 2, p. 90–98, 2013.

CUQ, Bernard; GONTARD, Nathalie; CUQ, Jean-Louis; et al. Functional Properties of Myofibrillar Protein-based Biopackaging as Affected by Film Thickness. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 580–584, 1996.

CUQ, Bernard; GONTARD, Nathalie; CUQ, Jean-Louis; *et al.* Selected Functional Properties of Fish Myofibrillar Protein-Based Films As Affected by Hydrophilic Plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 622–626, 1997.

D'AGOSTINO, Carmine; HARRIS, Robert C.; ABBOTT, Andrew P.; *et al.* Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ^1H pulsed field gradient NMR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 48, p. 21383–21391, 2011.

DAI, Yuntao; VAN SPRONSEN, Jaap; WITKAMP, Geert-Jan; *et al.* Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. **Analytica Chimica Acta**, v. 766, p. 61–68, 2013.

DURAND, E.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 4, p. 379–385, 2013.

FAKHOURI, Farayde Matta; FONTES, Luciana Cristina Brigatto; GONÇALVES, Priscila Vieira de Macedo; *et al.* Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 369–375, 2007.

FARAHNAKY, Asgar; SABERI, Bahareh; MAJZOOBI, Mahsa. Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films. **Journal of Texture Studies**, v. 44, n. 3, p. 176–186, 2013.

FARIAS, Luciana A.; FÁVARO, Déborah I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1089–1093, 2011.

FIORDA, Fernanda Assumpção; JÚNIOR, Manoel Soares Soares; SILVA, Flávio Alves da; *et al.* Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical**

(**Agricultural Research in the Tropics**), 2013.

LI, Guizhen; ZHU, Tao; LEI, Yingjie. Choline chloride-based deep eutectic solvents as additives for optimizing chromatographic behavior of caffeic acid. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 10, p. 2103–2108, 2015.

LOBO, Hyacintha Rennet; SINGH, Balvant Shyam; SHANKARLING, Ganapati Subray. Bio-compatible eutectic mixture for multi-component synthesis: A valuable acidic catalyst for synthesis of novel 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one derivatives. **Catalysis Communications**, v. 27, p. 179–183, 2012.

MADALENO, Emerson; ROSA, Derval dos S.; ZAWADZKI, Sonia F.; *et al.* Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MOLAVI, Hooman; BEHFAR, Somayeh; SHARIATI, Mohammad Ali; *et al.* A REVIEW ON BIODEGRADABLE STARCH BASED FILM. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 4, n. 5, p. 456–461, 2015.

OSSOWICZ, Paula; JANUS, Ewa; BŁASZAK, Magdalena; *et al.* Benzalkonium Salts of Amino Acids – Physicochemical Properties and Anti-Microbial Activity. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 54, n. 6, p. 500–509, 2017.

PAIVA, Alexandre; CRAVEIRO, Rita; AROSO, Ivo; *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1063–1071, 2014.

PRADO, Alexandre G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738–744, 2003.

REIS, Letícia Caribé Batista; BARCELLOS, Amanda Desireux; MACHADO, Bruna Aparecida Souza; *et al.* FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO COM GLICEROL E ADITIVOS NATURAIS. **Cadernos de Prospecção**, v. 4, n. 4, p. 23, 2014.

SHAMSHINA, Julia L.; KELLEY, Steven P.; GURAU, Gabriela; *et al.* Chemistry: Develop ionic liquid drugs. **Nature**, v. 528, n. 7581, p. 188–189, 2015.

SILVA, Flavia Martins da; LACERDA, Paulo Sérgio Bergo de; JONES JUNIOR, Joel. Sustainable development and green chemistry. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103–110, 2005.

SINGH, Balvant Shyam; LOBO, Hyacintha Rennet; SHANKARLING, Ganapati Subray. Choline chloride based eutectic solvents: Magical catalytic system for carbon–carbon bond formation in the rapid synthesis of β-hydroxy functionalized derivatives. **Catalysis Communications**, v. 24, p. 70–74, 2012.

SOARES, Iago Francisco de Oliveira; FAKHOURI, Farayde Matta; GIRALDI, André Luis Ferrari de Moura; *et al.* SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOFILMES DE AMIDO PLASTIFICADOS COM GLICEROL OU TRIACETINA. **FOCO: caderno de estudos e pesquisas**, v. 0, n. 7, 2014.

SOBRAL, Paulo José Do Amaral. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251–1259, 2000.

TANG, Baokun; ROW, Kyung Ho. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 10, p. 1427–1454, 2013.

TAVARES, Leila Aley; FERREIRA, Antonio Gilberto. Quali- and quantitative analysis of commercial coffee by NMR. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 911–915, 2006.

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.

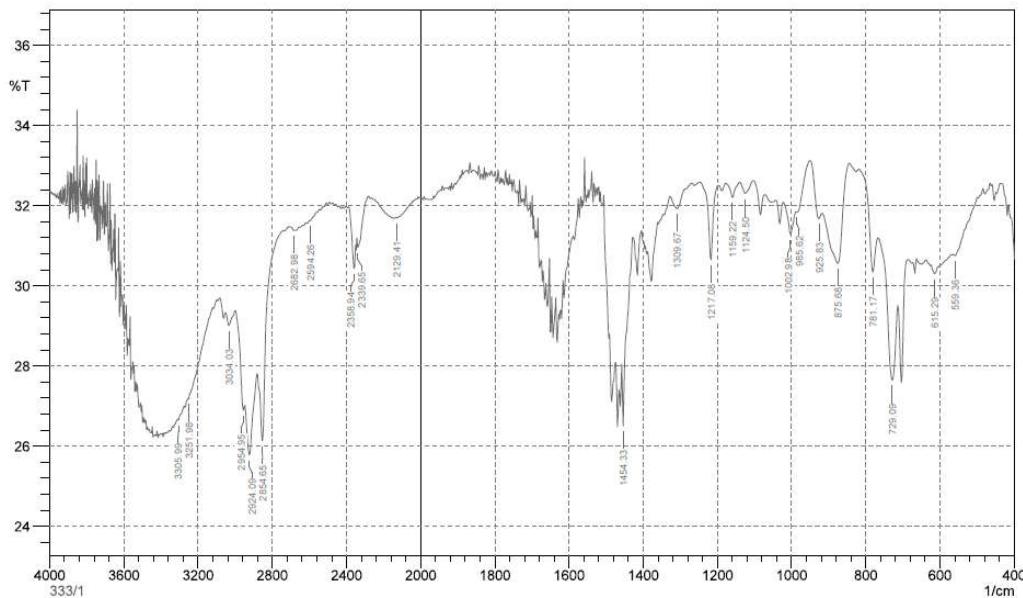
WASSERSCHEID, Peter; KEIM, Wilhelm. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000.

ZHANG, Qinghua; VIGIER, Karine De Oliveira; ROYER, Sébastien; *et al.* Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108–7146, 2012.

ANEXO A

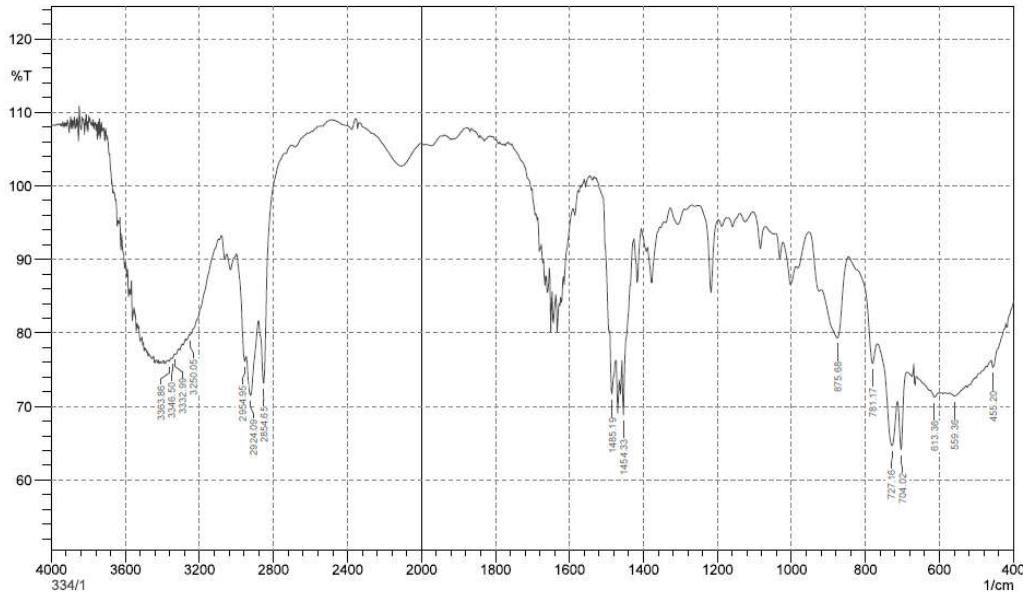
Espectros obtidos no infravermelho dos DES obtidos neste trabalho:

Figura 14 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Gly].



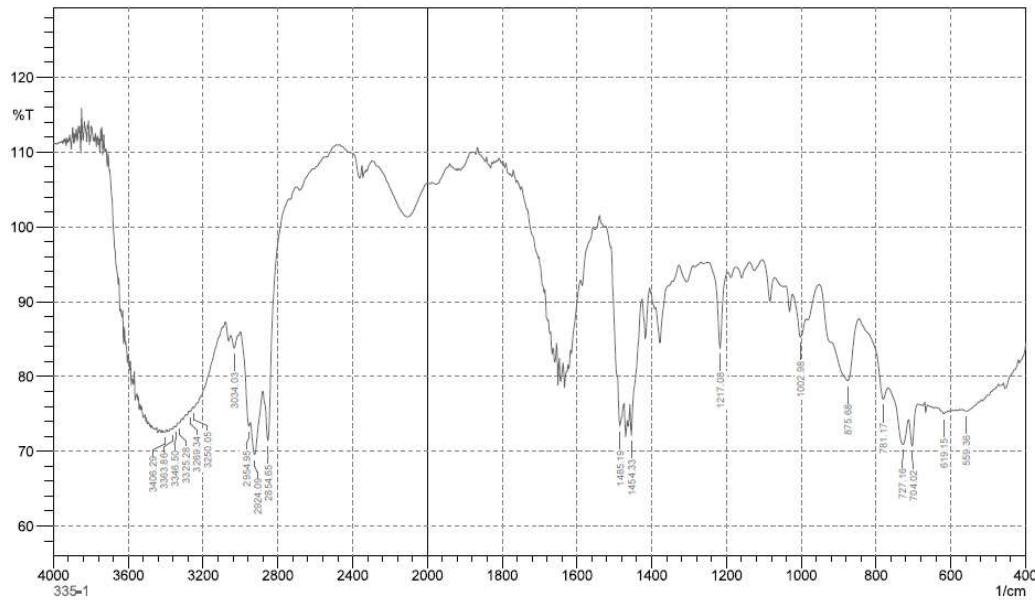
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 15 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Glu].



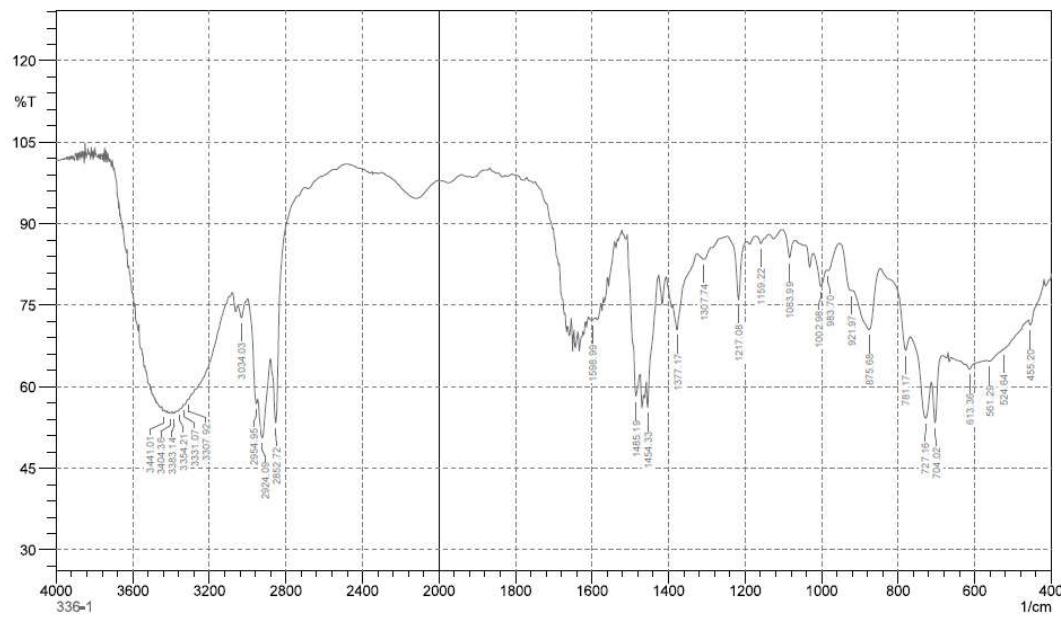
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 16 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Asp].



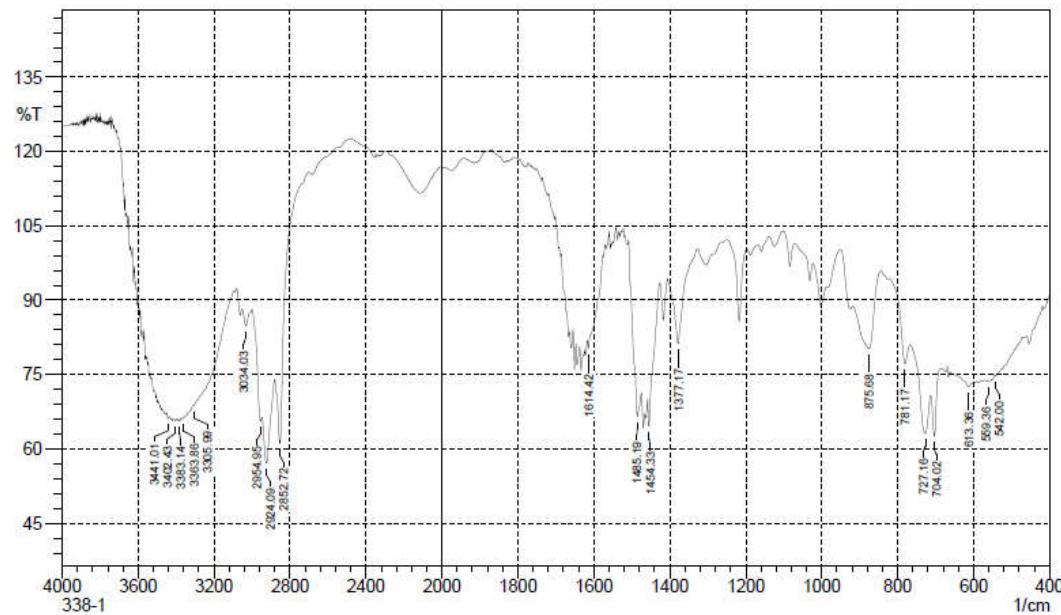
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 17 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Fen].



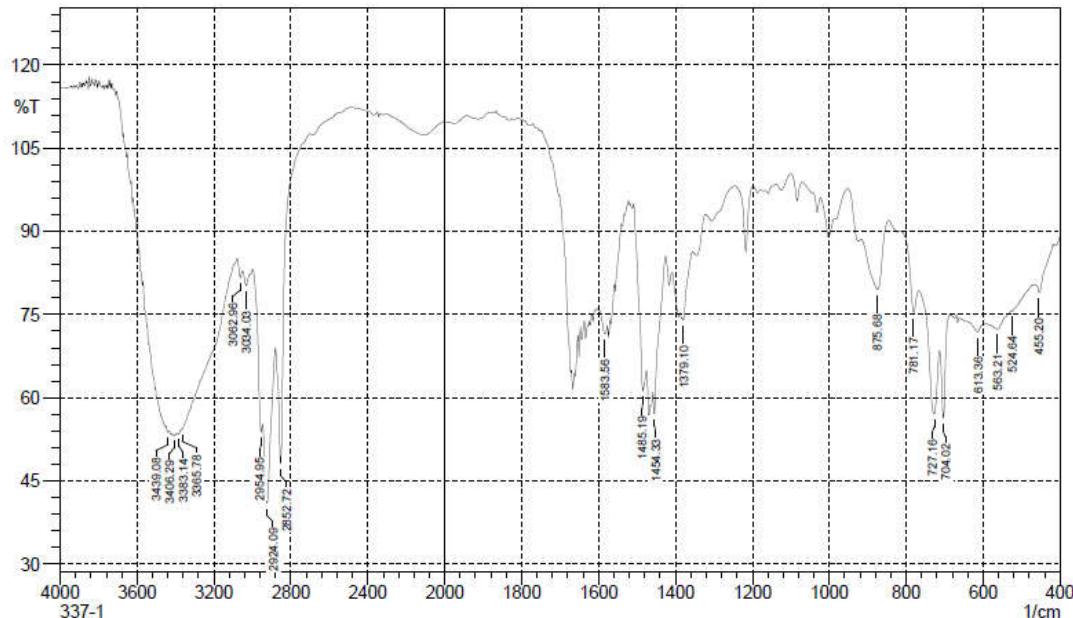
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 18 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Cis].



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 19 - Espectro no infravermelho do DES [BA][Leu].

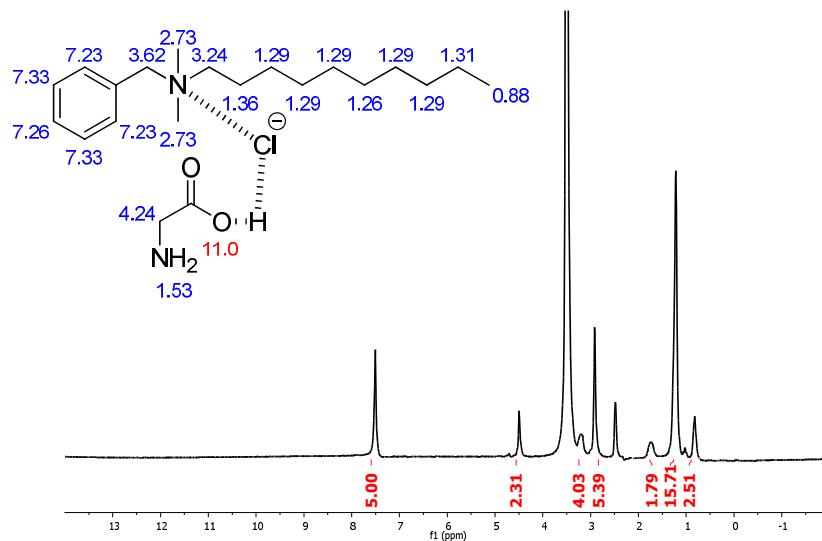


Fonte: Elaborada pelo Autor.

ANEXO B

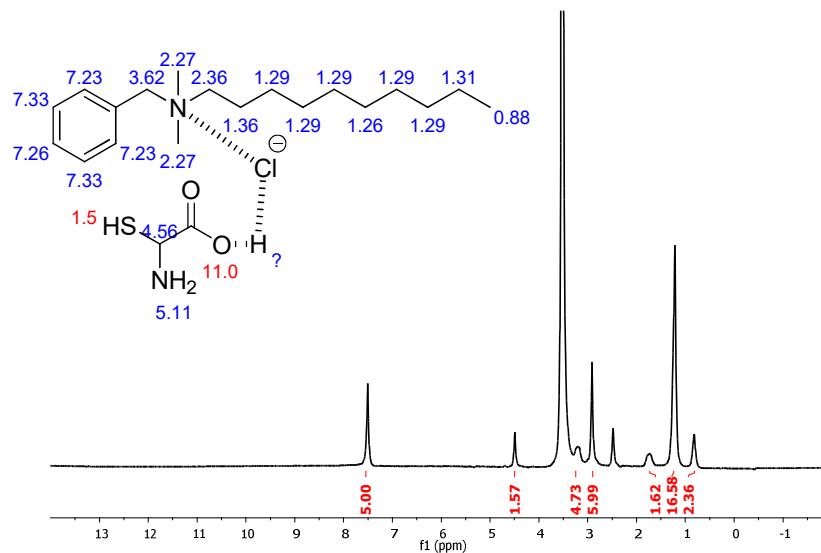
Espectros obtidos de RMN dos DES's obtidos neste trabalho:

Figura 20 - Espectro de RMN de ^1H do DES [BA][Gly].



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 - Espectro de RMN de ^1H do DES [BA][Cis].



Fonte: Elaborada pelo autor.