



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CAMPUS II – AREIA-PB
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

ISADORA MARIA GOUVEIA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS E SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS
SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES À BASE DE AMIDO**

**AREIA
2020**

ISADORA MARIA GOUVEIA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS E SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS
SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES À BASE DE AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dayse N. Moreira

**AREIA
2020**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A553i Andrade, Isadora Maria Gouveia.
Influência de Líquidos Iônicos e Solventes Eutéticos Profundos sobre as propriedades físico-químicas de filmes à base de amido / Isadora Maria Gouveia Andrade.
- Areia, 2020.
66f. : il.

Orientação: Dayse das Neves Moreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. Filmes biodegradáveis. 2. Solventes Eutéticos Profundos. 3. Líquido Iônico. I. Moreira, Dayse das Neves. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

ISADORA MARIA GOUVEIA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS E SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS
SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE FILMES À BASE DE AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira

Aprovada em: 08/05/2020.

BANCA EXAMINADORA

Dayse das Neves Moreira

Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira (Orientadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Maria Betania Hermenegildo dos Santos

Profa. Dra. Maria Betania Hermenegildo dos Santos (Examinadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Francisco de Assis Romero da Mota Sousa

Me. Francisco de Assis Romero da Mota Sousa (Examinador)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

À minha avó, Benigna Gouveia de Souza
(*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as bênçãos recebidas durante todo o trajeto.

Aos meus pais, Evilásio Andrade e Maria das Graças Gouveia, por todo apoio paternal e financeiro, conselhos, carinho e compreensão nas piores e melhores horas. À minha irmã, Benize Izabel Gouveia Andrade, por todas as vezes que acolheu e foi o meu sustento. À minha amada avó, Benigna Gouveia de Souza, que infelizmente se foi quando iniciei a minha jornada na Universidade, mas tenho certeza de que me acompanhou em todos os momentos.

As minhas tias, Sayonnara Andrade Eliziário, Maria Aline Eliziário, Erika Pedrina Eliziário, Maria do Socorro Andrade Eliziário e Veridiana Andrade, por todo o aconchego, apoio financeiro e por acreditarem em todas as minhas conquistas. A todos os meus primos e primas que fizeram de cada encontro um momento especial.

Aos técnicos do Laboratório de Química, Tereziana Silva da Costa, Deydeby Illan S. Pereira e Hellane Fabricia Sousa de Lucena por todo o auxílio, paciência e ensinamentos, desde as primeiras aulas práticas até o período de iniciação científica e finalização do TCC.

Aos laboratórios, Laboratório de Tecnologia e Pós Colheita (LBTPC) e Laboratório de Histologia (LABHIS), e seus respectivos coordenadores Silvanda de Melo Silva e Ricardo Guerra, por todo apoio tecnológico.

A colaboração da professora Lucina Rocha, pela disponibilidade em nos auxiliar nas análises de IR.

Ao doutorando Francisco Assys, por toda a ajuda, compreensão e ensinamentos durante grande parte da minha graduação, pela disponibilidade em participar da banca de defesa deste trabalho e por suas sugestões que trouxeram grande contribuição para esta pesquisa.

Aos professores, Sidney Ramos de Santana, Renaldo Tenório de Moura Júnior e Maria Betania Hermenegildo dos Santos, por todas as vezes em que quis desistir e me deram a direção correta, por ensinar com amor e compreensão e por acreditar em todos os meus passos e comemorar minhas conquistas.

À minha orientadora e amiga, Dayse das Neves Moreira, por todos esses anos de convivência, em que aprendi não só o meu trabalho como futura química orgânica, mas também a acreditar mais em mim, ser mais corajosa e mais esforçada. Agradeço por cada aprendizado, por cada conquista no laboratório (mesmo que as vezes pareça pequena, mas para nós sempre foi motivo de alegria) e por todos os prêmios que conseguimos conquistar. Agradeço por ter sido muitas vezes como uma mãe para nós. Obrigada por estar sempre presente.

Aos meus amigos, Rachel Maia, Jefferson Bonifácio, Vanessa Freire, Vanessa Andrade, Quézia Raquel, Juciara Barbosa, Vinícius Henrique, João Paulo, Priscila Micaelly, Mayra Gomes, Luciano Santos, Adalberto Leal, Evelyn Gomes, Antonio Amancio, Silvio Júnior, Eloyza Gomes, Paulo Granja, Maciel Rocha, Jardel Souza e Andressa Dantas, por todas as vezes em que me apoiei em vocês e fui acolhida com demasiado amor, pelos singelos e inesquecíveis momentos de felicidade, risadas e conselhos. Obrigada a cada um de vocês por fazerem parte da minha vida de uma forma tão especial.

RESUMO

O desenvolvimento de biopolímeros que utilizam o amido como matéria-prima tem se tornado crescente nos últimos anos, devido à demanda de materiais mais sustentáveis em prol da substituição de polímeros sintéticos à base de fontes não-renováveis. Filmes biodegradáveis baseados em matrizes naturais têm demonstrado grande potencial em pesquisas que visam a manutenção da qualidade e melhoramento da vida útil das frutas e alimentos minimamente processados. Para a sua obtenção, é necessário o uso de agentes plastificantes, *e.g.*, água e glicerol. Entretanto, a aplicação do glicerol tem sido contestada devido à forte tendência que possui em favorecer a retrogradação do amido durante o período de armazenamento. Neste sentido, os Solventes Eutéticos Profundos (DES) e os Líquidos Iônicos (ILs) têm sido avaliados como uma alternativa promitente para substituir os aditivos comuns supracitados, devido à sua menor tendência a retrogradação. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade do solvente eutético ChCl:CA e do líquido iônico [Ch][CA] como plastificantes na formulação de filmes biodegradáveis à base de amido. A avaliação da eficiência desses compostos foi realizada por meio da análise de suas propriedades físico-químicas e ópticas, além da interação com a água, utilizando o filme plastificado com glicerol como padrão. Os dados obtidos neste trabalho mostram que os dois plastificantes selecionados demonstraram grande eficiência para os diversos parâmetros estudados. O filme dopado com ChCl:CA e [Ch][CA] apresentaram maior solubilidade em água e foram mais eficientes quanto a permeabilidade de vapor de água. O glicerol, apesar de ser um plastificante muito utilizado, não foi eficiente em baixas concentrações, enquanto o DES e o IL são capazes de formar o filme mesmo em concentrações menores que 1%. Além disso, os resultados obtidos com o [ChCl:CA] apresentaram melhores propriedades físico-químicas quando comparados ao padrão, no qual apenas o glicerol era utilizado como aditivo. Desse modo, os plastificantes derivados da colina constituem uma alternativa aos meios clássicos para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido.

Palavras-Chave: Filmes biodegradáveis. Solventes Eutéticos Profundos. Líquidos Iônicos.

ABSTRACT

The development of biopolymers that use starch as a raw material has been growing recently, due to the demand for more sustainable materials, seeking the substitution of synthetic polymers based on non-renewable sources, mainly the ones that come from petroleum sources. Biodegradable films based on natural matrices exhibit promising mechanical and vapor barrier properties and have shown great potential in research aimed at maintaining the quality and improving the useful life of minimally processed fruits and foods. To obtain it, it is necessary to use plasticizers, *e.g.* water and glycerol. However, the application of glycerol has been challenged due to the strong tendency it has to favor the retrogradation of starch during the storage period. Therefore, Deep Eutectic Solvents (DES) and Ionic Liquids (ILs) have been evaluated as a promising alternative to replace the common additives mentioned before, due to their ability to interact with the polymeric matrix so that retrogradation is minimized. Thus, the main objective of this work is to evaluate the capacity of the [ChCl:CA] eutectic solvent and the ionic liquid [Ch][CA] as plasticizers in the formulation of starch-based biodegradable films. The evaluation of the efficiency of these compounds was carried out through the analysis of their physical-chemical properties, optical properties, and interaction with water, using the plasticized film with glycerol as a standard. The data obtained in this work shows that the two selected plasticizers demonstrated great efficiency for the various parameters studied. The film doped with ChCl:CA and [Ch][CA] showed greater solubility in water and were more efficient in terms of water vapor permeability. Glycerol, despite being a widely used plasticizer, was not efficient at low concentrations, while DES and IL are able to form the film even at concentrations below 1%. In addition, the results obtained with [ChCl:CA] showed better physical-chemical properties when compared to the standard, in which only glycerol was used as an additive. Thus, choline-derived plasticizers are an alternative to the classic means for obtaining biodegradable starch films.

Keywords: Biodegradable films. Deep Eutectic Solvents. Ionic Liquids.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos, viscosidade (η), densidade (ρ), índice de refração (nD) e condutividade (σ) valores de 25 °C para ILs [Ch][AA] à pressão $p = 0,1$ Mpa (Santis <i>et al.</i> , 2015).....	20
Tabela 2 – Formulações dos filmes avaliadas no processo de gelatinização	33
Tabela 3 – Concentrações utilizadas nas formulações dos filmes	34
Tabela 4 - Propriedades dos materiais de partida utilizados nesse trabalho.....	38
Tabela 5 - Solvente Eutético Profundo e Líquido Iônico sintetizados neste trabalho.	39
Tabela 6 - Umidade, Inchamento e Solubilidade dos filmes biodegradáveis baseados em amido.	41
Tabela 7 - Concentrações das formulações de filme biodegradáveis de amido utilizando o DES.	45
Tabela 8 - Dados de espessura obtidos a partir de diferentes formulações dos filmes biodegradáveis de amido utilizando os DES e glicerol como plastificantes.	47
Tabela 9 - Dados de umidade (MC), solubilidade (S) e inchamento (SP) obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o DES e o glicerol como plastificantes.	49
Tabela 10 - Valores obtidos para o WVP	51
Tabela 11 - Concentrações das formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o IL.	52
Tabela 12 - Dados de espessura e transparência obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o glicerol e IL como plastificantes.	54
Tabela 13 - Dados de umidade (MC), solubilidade (S) e inchamento (SP) obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o IL e o glicerol como plastificantes.	55
Tabela 14 - Valores obtidos do WVP	55

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas selecionadas para a síntese dos DES	16
Figura 2 - Estruturas selecionadas para a síntese dos ILs	16
Figura 3 - As três gerações dos ILs	18
Figura 4 - Estruturas químicas dos íons utilizados para síntese dos LIs (FUKAYA <i>et al.</i> , 2007)	19
Figura 5 - Preparação do DES [Ch][Ureia] à base de cloreto de colina e dois equivalentes de ureia	21
Figura 6 - Diagrama de fases genérico para uma mistura de dois componentes formando um DES.....	21
Figura 7 - Exemplos de aceptores e doadores de ligação de hidrogênio usualmente empregados na síntese de DES.	22
Figura 8 - Componentes utilizados na síntese dos DES	24
Figura 9 - Componentes selecionados para a preparação dos filmes de amido através da técnica de <i>casting</i>	33
Figura 10 – Câmara utilizada para determinar o WVP dos filmes de amido, com UR de 70%	37
Figura 11 - Preparação do DES ChCl:CA a partir do cloreto de colina e ácido cítrico	39
Figura 12 - Preparação do IL [Ch][CA] a partir do hidróxido de colina e ácido cítrico	39
Figura 13 - Espectro de IR do DES ChCl:CA e do IL [Ch][CA].....	40
Figura 14 - Condutividade iônica das soluções filmogênicas, a 25°C	43
Figura 15 - pH das soluções filmogênicas.....	44
Figura 16 - Filmes biodegradáveis após a etapa de secagem	46
Figura 17 - Espessura dos filmes dopados com DES	48
Figura 18 - WVP das amostras dopadas com DES	51
Figura 19 - Filmes biodegradáveis utilizando o IL como aditivo após a etapa de secagem ...	53
Figura 20 - Espessura dos filmes dopados com IL.....	53
Figura 21 - WVP dos filmes dopados com IL.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAILS	<i>Amino Acid Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos a base de aminoácidos naturais)
[BMIM][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
CA	Ácido Cítrico
CC	Cloreto de Colina
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
ChCl	Cloreto de Colina
DES	<i>Deep Eutectic Solvents</i> (Solventes Eutéticos Profundos)
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
[EMIM][Ac]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
[EMIM][Cl]	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
FTIR-ATR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância total atenuada)
G	Glicerol
GC	Concentração de glicerol
Gly	<i>Glycerol</i>
GRAS	<i>Generally Recognized as Safe</i>
HBA	<i>Hydrogen Bond Acceptor</i> (Aceitador de Ligação de Hidrogênio)
HBD	<i>Hydrogen Bond Donor</i> (Doador de Ligação de Hidrogênio)
HOPS	Amido hidroxipropilado e oxidado
I	Transmitância
IL	<i>Ionic Liquid</i> (Líquido Iônico)
IM	Imidazol
IR	<i>Infrared</i> (Infravermelho)
MC	<i>Moisture Content</i> (Teor de Umidade)
PA	Para Análise
PBS	Poli (butileno succionato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
RTILs	<i>Room Temperature Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

S	<i>Solubility</i> (Solubilidade)
SC	<i>Starch Concentration</i> (Concentração de amido)
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscópio Eletrônico de Varredura)
SP	<i>Swelling Power</i> (Inchamento)
t.a.	Temperatura ambiente
T	Temperatura
T _{dec}	Temperatura de decomposição
T _f	<i>Freezing Temperature</i> (Temperatura de Congelamento)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
T _m	<i>Melting Point</i> (Ponto de fusão)
TPS	<i>Thermoplastic Starch</i> (Amido Termoplástico)
Transp.	Transparência
TS	<i>Tensile Strength</i> (Resistência à Tração)
TSILs	<i>Task-specific Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos Funcionalizados)
US	Ultrassom
UV-VIS	Ultravioleta Visível
VOCs	<i>Volatile Organic Compounds</i>
WVP	<i>Water Vapour Permeability</i> (Permeabilidade ao vapor de água)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 Síntese dos ILs e sua respectiva caracterização.....	17
3.2 Síntese de Solventes Eutéticos Profundos (DES)	20
3.3 Formulação de filmes biodegradáveis à base de amido	24
3.4 Aplicação dos ILs para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido.....	28
3.5 Aplicação do DES para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido	29
4 METODOLOGIA.....	31
4.1 Reagentes e solventes.....	31
4.2 Equipamentos	31
4.3 Síntese de Solventes Eutéticos Profundos (DES)	32
4.4 Síntese do Líquido Iônico (IL).....	32
4.5 Formulação dos filmes biodegradáveis.....	32
4.6 Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos e dos Líquidos Iônicos.....	34
4.6.1 Infravermelho	34
4.6.2 Índice de refração	34
4.7 Caracterização das Soluções Filmogênicas e dos Filmes de Amido.....	35
4.7.1 Condutividade Iônica.....	35
4.7.2 pH das soluções filmogênicas	35
4.7.3 Espessura dos Filmes.....	35
4.7.4 Propriedades Ópticas	35
4.7.5 Umidade (MC), Inchamento (SP) E Solubilidade (S)	36
4.7.6 Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Síntese e Caracterização do Líquido Iônico e do Solvente Eutético Profundo.....	38
5.1.1 Infravermelho (IR).....	40

5.2 Avaliação da temperatura de gelatinização do amido	40
5.3 Condutividade iônica e pH das soluções filmogênicas	42
5.4 Aplicação do DES na formulação de filmes biodegradáveis a base de amido	45
5.4.1 Propriedades ópticas	46
5.4.2 Umidade (MC), Inchamento (SP), Solubilidade (S)	48
5.3.3 Permeabilidade e Vapor de água (WVP).....	50
5.5 Aplicação do IL na formulação de filmes biodegradáveis à base de amido.....	52
5.5.1 Propriedades Ópticas	52
5.5.2 Umidade (MC), Inchamento (SP) e Solubilidade (S).....	54
5.5.3 Permeabilidade e Vapor de água (WVP).....	55
6. CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O desafio da química orgânica sintética, nas últimas décadas, está centrado no desenvolvimento de solventes e metodologias mais seguros e sustentáveis. O uso de rotas sintéticas ambientalmente benignas e metodologias alternativas como os fluídos supercríticos (*e.g.*, CO₂, H₂O), utilização de radiação de micro-ondas e ultrassom, e solventes com baixo grau de toxicidade, como os líquidos iônicos (ILs, *Ionic Liquids*) e os solventes eutéticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*), vêm se tornando fortemente necessários frente ao aumento exponencial dos processos químicos nocivos ao meio ambiente. Atualmente, existem critérios no âmbito da síntese orgânica que são considerados fundamentais para que um processo aconteça de maneira sustentável, dentre os quais destacam-se: a substituição de solventes tóxicos e voláteis por solventes considerados “verdes”, a utilização de quantidade catalítica do solvente ao invés de estequiométricas e a utilização de enzimas e organo-catalisadores (KHALIGH *et al.*, 2019).

Neste contexto, os primeiros estudos sobre Líquidos Iônicos (IL) tiveram início na década de 1990, tendo como pioneiros os cientistas Gabriel e Paul Waden, que sintetizaram o nitrato de etanolamônio, e o nitrato de etilamônio, respectivamente. O IL é um composto iônico, formado por variadas combinações de um cátion e um ânion, com propriedades físico-químicas únicas, que incluem baixa pressão de vapor, estabilidade química e térmica, baixa inflamabilidade, alta viscosidade, condutividade, polaridade, imiscibilidade em diversos solventes orgânicos que facilita a separação dos produtos, potencial de reciclagem, entre outras. Atualmente, dentre os cátions mais utilizados tem-se os de núcleo imidazólio, cuja eficiência em formar líquidos iônicos está relacionada a tendência que esta estrutura exibe em dificultar o empacotamento cristalino de forma eficiente. O IL possui amplo espectro de aplicações, dentre elas como meios de reação, eletrólito em baterias, meios para eletrodeposição de metais, agentes em células solares, armazenamento de gás, lubrificantes e aditivos em sistemas de polímeros. No entanto, a maioria dos compostos utilizados em sua síntese são biodegradavelmente pobres e tóxicos para microrganismos, vertebrados e invertebrados (KHANDELWAL; TAILOR, 2016; PAIVA *et al.*, 2014; KHALIGH *et al.*, 2019).

Tendo em vista as limitações dos ILs quanto a sua biodegradabilidade e custo elevado, o desenvolvimento dos solventes eutéticos profundos (DES) tem sido o foco de diversas pesquisas atualmente devido ao seu perfil biocompatível com o meio ambiente. O DES pode ser definido como uma mistura eutética obtida através da complexação de um ou mais compostos, sendo estes um sal de amônio quaternário ou um sal metálico e um doador de

ligação de hidrogênio (HBD, *Hydrogen Bond Donor*). A mistura leva à deslocalização de cargas, condicionada pela ligação de hidrogênio formada entre o acceptor e o HBD, resultando na diminuição do ponto de fusão em relação aos componentes individuais. Este tipo de interação confere ao DES propriedades físico-químicas semelhantes às dos líquidos iônicos, tais como a baixa pressão de vapor, estabilidade química e térmica, baixa inflamabilidade, alta viscosidade, alta densidade, alta condutividade e, além disso, podem ser líquidos a temperatura ambiente (t.a.), dependendo dos componentes combinados. O acceptor da ligação de hidrogênio (HBA, *Hydrogen Bond Acceptor*) mais comum é o cloreto de colina, uma vez que é biocompatível e a maioria dos seus HBD's são baratos e ambientalmente benignos (PAIVA *et al.*, 2014; GARCÍA-ÁLVAREZ, 2015).

Sabe-se que o DES apresenta diversas vantagens sobre os líquidos iônicos e uma das mais importantes é sua fácil preparação. A metodologia consiste basicamente no aquecimento (50-100°C) e agitação de um ou mais componentes, sem a necessidade de purificação. O DES possui uma ampla variedade de aplicações, seja como catalisador de reações orgânicas, como solvente para a extração de produtos naturais, polimerizações, processamento de biomassa, síntese de materiais, reações orgânicas, entre outras (HU *et al.*, 2015). Além disso, esses compostos têm sido investigados como possíveis aditivos na formulação de filmes biodegradáveis (PAIVA *et al.*, 2014). De fato, tanto o IL quanto o DES têm sido considerados biomoléculas promissoras uma vez que conferem maior estabilidade termomecânica aos filmes biopoliméricos (COLOMINES *et al.*, 2016).

Os filmes biodegradáveis, como também são chamados os filmes biodegradáveis, advém de materiais biológicos biodegradáveis como a pectina, gelatina, quitosana e amido. Este último, possui características vantajosas em relação aos demais, sendo totalmente sustentável, baixo custo, fácil dissolução em água, comportamento termoplástico e é um recurso abundante na natureza (DAZA *et al.*, 2018; SIRVIÖ *et al.*, 2018). A composição de filmes baseados neste tipo de material requer a utilização de agentes plastificantes, *e.g.*, água e glicerol, cuja função é desestruturar o amido nativo e reduzir as interações polímero-polímero, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas (BRODNJAK, 2017; SIRVIÖ *et al.*, 2018; NANDI; GUHA, 2018). Entretanto, a eficiência de polióis, vem sendo contestada devido a sua forte influência na recristalização do amido durante o armazenamento, resultando em um material quebradiço (COLOMINES *et al.*, 2016). Assim, aditivos como ILs e DES surgiram como uma alternativa particularmente interessante.

2 OBJETIVOS

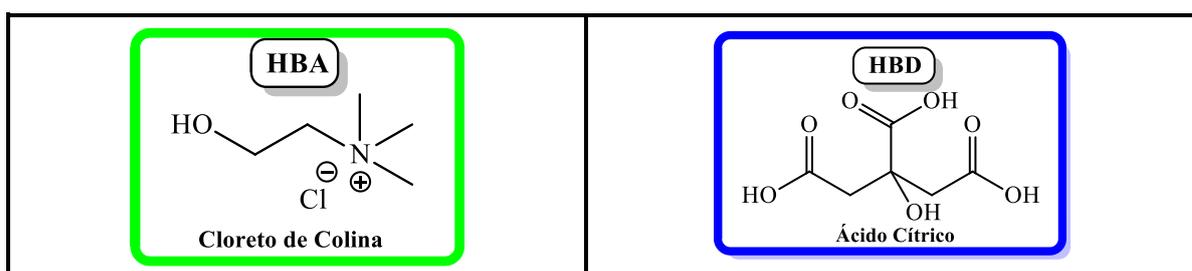
2.1 Objetivo Geral

Considerando a importância no desenvolvimento novo materiais “verdes”, esta pesquisa tem por objetivo realizar a incorporação de solventes eutéticos profundos e líquidos iônicos em matrizes poliméricas baseadas em amido, para a obtenção de filmes biodegradáveis, fazendo o uso de materiais ambientalmente benignos e verificar a sua capacidade como um agente plastificante alternativo ao glicerol.

2.2 Objetivos Específicos

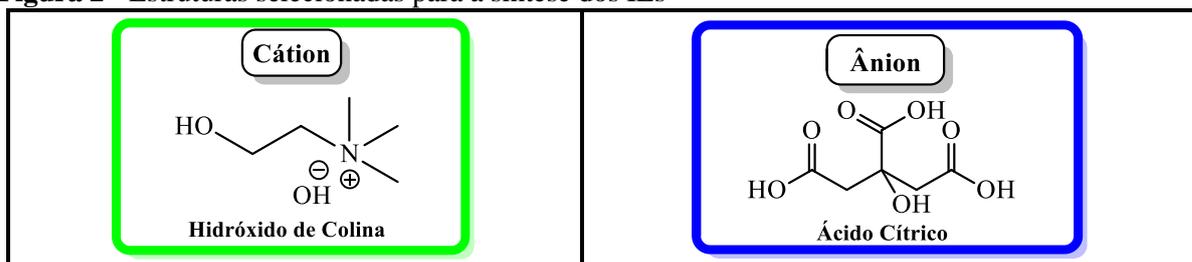
- (i) sintetizar o DES e o IL (Figuras 1 e 2) baseados em compostos presentes na lista do GRAS (*Generally Recognized as Safe*);
- (ii) caracterizar os compostos e materiais obtidos quanto a sua estrutura e propriedades físico-química;
- (iii) formular filmes biodegradáveis utilizando DES e IL como aditivos;
- (iv) determinar as melhores condições de geleificação utilizando irradiação ultrassônica;
- (v) desenvolver metodologias com ultrassom para síntese de filmes biodegradáveis.

Figura 1 - Estruturas selecionadas para a síntese dos DES



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 2 - Estruturas selecionadas para a síntese dos ILs



Fonte: Elaborada pela autora

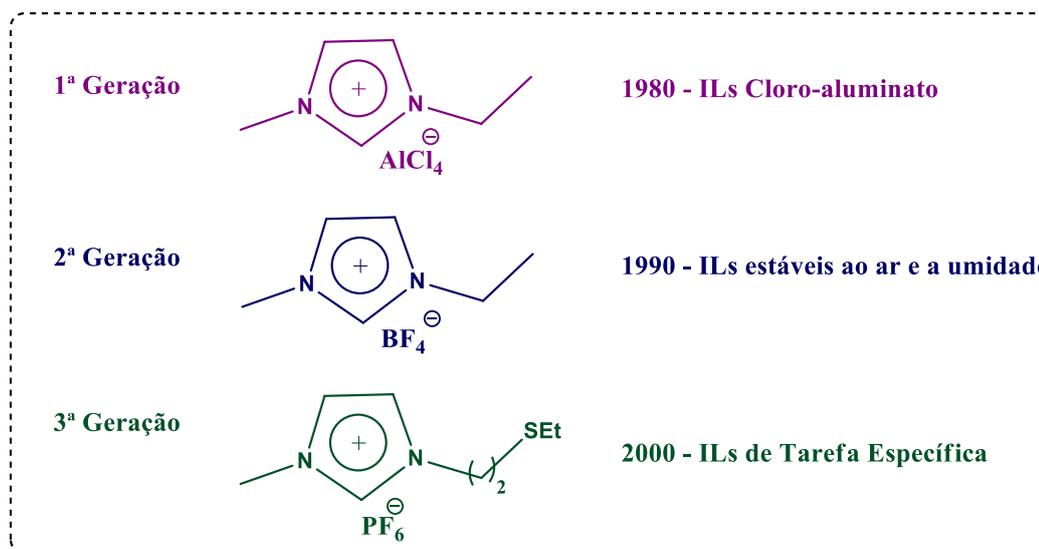
3 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico deste trabalho tem como objetivo abordar as referências relacionadas aos trabalhos pioneiros dos ILs e DES e, posteriormente, a aplicação destes solventes no desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de amido, como aditivos e/ou plastificantes.

3.1 Síntese dos ILs e sua respectiva caracterização

Os Líquidos Iônicos (ILs) ganharam destaque nas últimas duas décadas devido ao seu potencial como alternativa “verde” frente aos solventes orgânicos comuns. Com uma quantidade numerosa de pesquisas, revisões e inúmeras aplicações na academia e indústria, os ILs são considerados uma classe de compostos excepcionais e promissores devido as suas propriedades físico-químicas únicas e passíveis de ajuste de acordo com a aplicação. (KUCHENBUCHAND; GIERNOTH, 2015). O primeiro IL à temperatura ambiente, o $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, foi sintetizado por Paul Walden, em 1914, e apresentava um ponto de fusão (T_m) de 12°C, contudo, a sua descoberta não despertou o interesse imediato para esses compostos. Somente em 1982, quando Wilkes *et al.* sintetizaram o IL à base de sal de metilimidazólio com tetracloroaluminatos, conhecido como IL da primeira geração, que a comunidade científica começou a aprofundar os estudos com estes compostos. No entanto, os derivados tetracloroaluminatos eram instáveis e sensíveis ao ar e a umidade. Dez anos depois, foi publicada a síntese dos ILs contendo o ânion tetrafluoroborato (em substituição aos tetracloroaluminatos), que é estável ao ar e a umidade, e considerado o primeiro IL da segunda geração. No início do século XXI, Davis *et al.* (2004) introduziram a terceira geração dos ILs, os Líquidos Iônicos com Tarefas Específicas (TSILs, *Task-Specific Ionic Liquids*), cujos ânion, cátion, ou ambos, possuem um grupo funcional incorporado covalentemente como parte da sua estrutura iônica, capaz de fornecer propriedades tanto físicas quanto químicas em termos de reatividade (VEKARIYA, 2017). A Figura 3 apresenta exemplos selecionados de cada uma das três gerações dos ILs.

Figura 3 - As três gerações dos ILs



Fonte: Adaptada de Vekariya (2017).

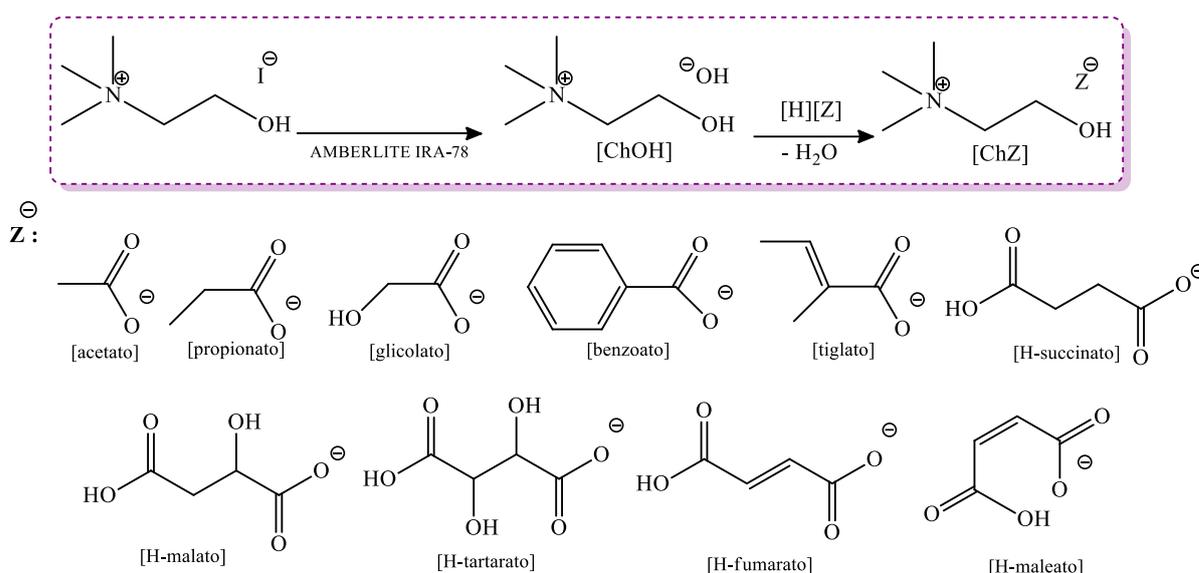
Os ILs representam uma classe de materiais líquidos originados por uma complexa combinação de diferentes interações, como coulomb, ligação de hidrogênio e van der Waals (VEKARIYA, 2017). São sais orgânicos com ponto de fusão (T_m , *melting point*) baixo, que permanecem líquidos em uma ampla faixa de temperatura. Geralmente são compostos por grandes cátions orgânicos e pequenos ânions orgânicos ou inorgânicos. Devido a suas propriedades únicas, como não inflamabilidade, baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e química, excelente capacidade como solventes/catalisadores, reciclabilidade, alta condutividade, ampla janela eletroquímica, capacidade de dissolver solutos e gases orgânicos e inorgânicos, propriedades ajustáveis, entre outras, nos últimos anos, houve uma demanda crescente de aplicações e pesquisas em diferentes segmentos, ultrapassando as fronteiras da academia para o âmbito industrial (SINGH; GARDAS; SENAPATI, 2015; MONTALBÁN *et al.*, 2015; SANTIS *et al.*, 2015).

Uma das metodologias para a síntese dos ILs consiste em reagir quantidades equimolares de sais orgânicos e inorgânicos/ orgânicos, sob agitação, a temperatura ambiente, sob atmosfera inerte. No entanto, devido a algumas impurezas cromóforas, os ILs geralmente devem ser submetidos a uma etapa de purificação, o que demanda tempo e uso de reagentes (MORIEL *et al.*, 2010). Se, por um lado a baixa pressão de vapor dos ILs evita a formação de VOCs (*Volatile Organic Compounds*), por outro, dificulta a sua purificação e/ou reciclagem através de uma simples destilação. Outra característica que traz limitações ao uso dos ILs é a alta viscosidade desses compostos, devido às fortes interações coulômbicas, que também leva

a uma baixa condutividade, baixa capacidade de transferência de massa (CHEN *et al.*, 2015). No entanto, dois fatores negativos são preponderantes: o alto custo dos materiais de partida e a toxicidade inerente a esses componentes, especialmente no que se refere aos derivados imidazólicos.

Em uma tentativa de solucionar as desvantagens apresentadas pelos ILs clássicos, Fukumoto *et al.* (2005), introduziram pela primeira vez ILs a base de aminoácidos naturais (AAILs) e, dois anos depois, Fukaya *et al.* (2007), utilizaram o iodeto de colina ([Ch][I]) para obter ILs a base de ácidos orgânicos (Figura 4). Desse modo, lançar mão de compostos oriundos de fontes naturais, como a colina, aminoácidos e ácidos orgânicos, tem sido alvo de diversos grupos de pesquisa, o que tem resultado em uma grande variabilidade de rotas de síntese.

Figura 4 - Estruturas químicas dos íons utilizados para síntese dos LIs (FUKAYA *et al.*, 2007)



Fonte: Elaborada pela autora

Santis *et al.* (2015) relataram a síntese e caracterização físico-química, tratando especificamente da viscosidade e densidade, de uma grande variedade de líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs, *Room Temperature Ionic Liquids*) à base de colínio-aminoácido (RTILs [Ch][AA]), sendo utilizados cerca de 18 aminoácidos diferentes para a obtenção de 14 ILs à temperatura ambiente (t.a.), conforme apresentado na Tabela 1. Dentre os aminoácidos avaliados somente a valina (Val) foi a única que não formou um RTIL. Como método de síntese utilizaram relações potenciométricas que levam a altos rendimentos, utilizando dois grupos que são considerados potencialmente ionizáveis, porém em todos os casos os sais eram sólidos à

t.a. Todos eles foram caracterizados por RMN de ^1H . Com relação às propriedades físico-químicas, estas foram avaliadas por equações empíricas em função da temperatura.

Tabela 1 - Rendimentos, viscosidade (η), densidade (ρ), índice de refração (n_D) e condutividade (σ) valores de 25 °C para ILs [Ch][AA] à pressão $p = 0,1$ Mpa (Santis *et al.*, 2015).

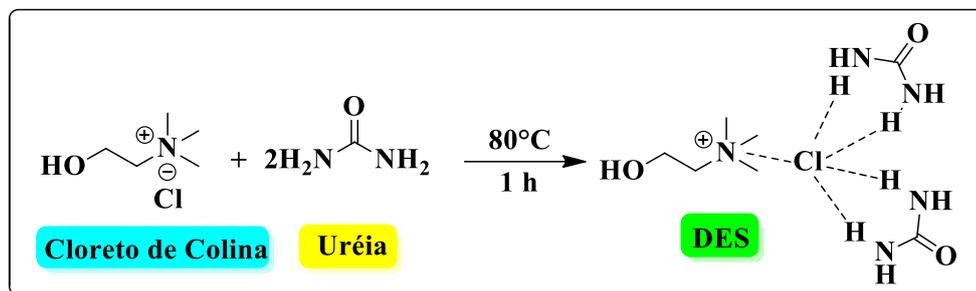
[Ch] [AA]	Yields (%)	η (Pa s)	ρ (g cm $^{-3}$)	n_D	σ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
[Ch][Gly]	96	1.23	1.15560	1.5012	90.60
[Ch][Ala]	92	0.72	1.12998	1.4958	74.10
[Ch][Val] ^a	-	-	-	-	-
[Ch][Nva]	99	5.18	1.07485	1.4891	30.03
[Ch][Leu]	90	7.98	1.05192	1.4882	12.36
[Ch][Ile]	90	11.20	1.06846	1.4892	10.61
[Ch][Nle]	98	6.43	1.05125	1.4865	20.44
[Ch][Ser]	95	12.5	1.20109	1.5060	17.46
[Ch][Lys]	91	187	1.15224	1.5147	0.84
[Ch][Cys]	95	31.2	1.18042	1.5278	1.98
[Ch][Met]	93	4.30	1.14490	1.5220	42.69
[Ch][Pro]	92	9.81	1.13770	1.5074	7.53
[Ch][His]	98	7063	1.20402	1.5387	0.12
[Ch][Phe]	94	55.3	1.14289	1.5408	4.35
[Ch][Hph]	96	36.8	1.12005	1.5381	5.76

^a Valina não formou um RTIL, mas é líquido acima de 80°C.

3.2 Síntese de Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Abbott *et al.* (2003) realizaram a primeira síntese de um Solvente Eutético Profundo (DES), que consistia em uma mistura entre um sal de amônio quaternário, o cloreto de colina, e ureia, [ChCl:U], em uma razão molar de 1:2 (Figura 5) (GARCÍA-ÁLVAREZ, 2015). O DES é um solvente simples, composto por materiais biodegradáveis, líquidos a temperaturas menores que 100°C., e com propriedades físico-químicas semelhantes as dos ILs, como a baixa inflamabilidade, baixa pressão de vapor, estabilidade térmica, alta viscosidade, devido às fortes ligações de hidrogênio, entre outras. Além disso, o DES é obtido com 100% de economia atômica e sem a formação de subprodutos. A sua utilização não está restrita a apenas uma área, pois pode auxiliar em uma variedade de transformações químicas, como na síntese orgânica, em reações biocatalíticas, dissolução e eletrodeposição de metais, entre outras. Também facilitam o isolamento de produtos através de destilação, precipitação, extração. Desse modo, a possibilidade dos DES substituírem os solventes convencionais nas reações torna-se uma alternativa conveniente (GARCÍA-ÁLVAREZ, 2015).

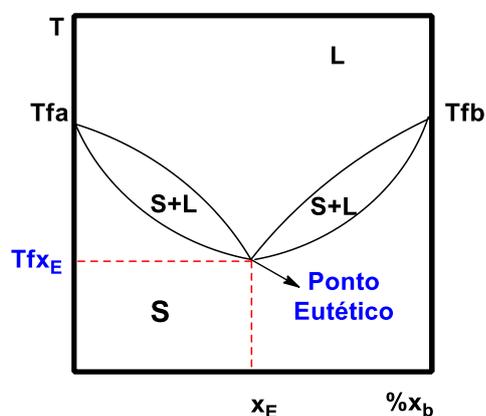
Figura 5 - Preparação do DES [Ch][Ureia] à base de cloreto de colina e dois equivalentes de ureia



Fonte: Adaptado da ref. Longo, Craveiro (2018)

A mistura eutética é formada a partir de diferentes ácidos e bases de Lewis ou Brønsted, como um sal de amônio quaternário (como o cloreto de colina) e um doador da ligação de hidrogênio (HBD), como álcoois, polióis, aminas, ácidos carboxílicos, entre outras moléculas orgânicas compatíveis. Este tipo de mistura, resulta em um T_m menor do que os componentes individuais, devido a formação de uma interação de ligação de hidrogênio entre o acceptor da ligação de hidrogênio (HBA) e o HBD, por meio da deslocalização de cargas. Este ponto é chamado de ponto eutético e é a temperatura mínima de fusão em todo o conjunto das composições. Esse fenômeno ocorre geralmente quando os átomos dos compostos são pequenos e podem se situar em meio aos espaços intersticiais de uma rede formada pelos átomos maiores, interrompendo o padrão cristalino, diminuindo assim as forças eletrostáticas e provocando a diminuição do T_m . (ALONSO *et al.*, 2016). A Figura 6 representa o diagrama de fase de um solvente eutético profundo genérico, exibindo o ponto eutético da mistura de um HBD e um HBA para formar o líquido fundido, e a diferença de temperatura (ΔT_f) entre os pontos de congelamento das misturas teoricamente ideais e reais.

Figura 6 - Diagrama de fases genérico para uma mistura de dois componentes formando um DES



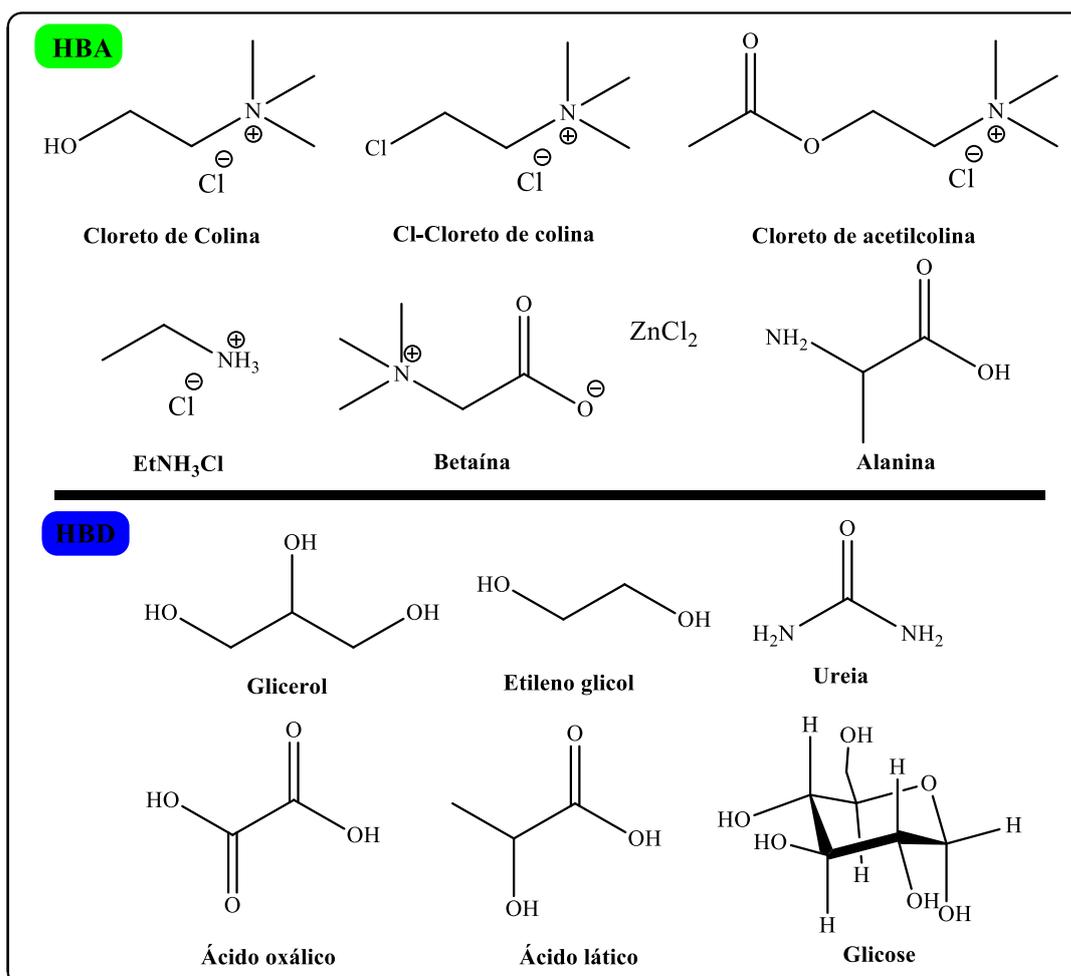
T = Temperatura; Tf = Temperatura de fusão; x_E = Mistura eutética; S = Sólido; L = Líquido.

Fonte: Adaptado de Alonso *et al.* (2016).

O DES apresenta algumas vantagens sobre os ILs, e uma das mais importantes é sua fácil preparação e a ampla variedade de componentes baratos, com baixa ou nenhuma toxicidade, que podem ser utilizados como materiais de partida. O procedimento para a síntese do DES ocorre sob aquecimento e agitação de dois ou mais componentes, sem a necessidade de purificação posterior (HU *et al.*, 2015).

A síntese dos DES envolve compostos que sejam doadores de ligação de hidrogênio (HBD), sendo os mais utilizados glicerol, etileno glicol, sacarídeos, ácidos carboxílicos bio-renováveis como os ácidos láctico, oxálico e cítrico, e uma ureia ou uma amina quaternária (Figura 7) (García-Álvarez, 2015). Além disso, o autor destaca acerca do potencial do DES em substituir os solventes orgânicos comuns, os quais causam grande impacto ambiental.

Figura 7 - Exemplos de aceptores e doadores de ligação de hidrogênio usualmente empregados na síntese de DES.



Fonte: Adaptado de García-Álvarez (2015).

Hu *et al.* (2015) fizeram o uso de um ácido orgânico como doador da ligação de hidrogênio e o cloreto de colina como aceptor. No estudo, os autores enfatizam o baixo custo da síntese e sua eficiente aplicação como catalisador (reutilizável) na síntese de pirróis. A preparação seguiu o método de agitação de aquecimento da mistura dos dois componentes (1:1) a 80°C com 100% da economia de átomos.

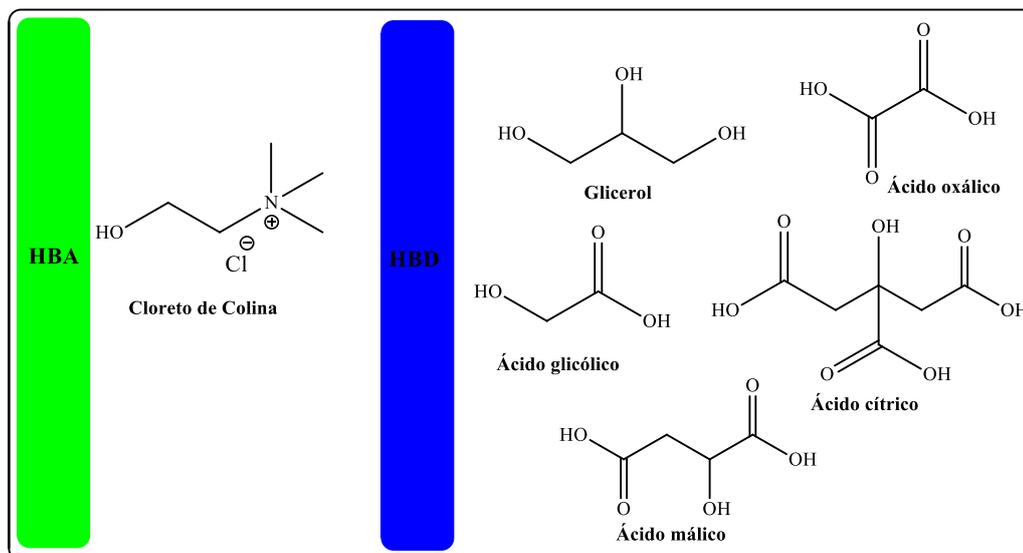
Naser, Mjalli, Gano (2015) realizaram uma pesquisa acerca da capacidade molar de DES do tipo III. Dentre os DES estudados baseados em cloreto de colina, três deles são com ácidos orgânicos, o ácido cítrico (1:2), ácido malônico (1:1) e ácido oxálico (1:2), utilizando o cloreto de colina como HBA. As amostras de DES foram preparadas misturando várias combinações de sais e doadores de ligação de hidrogênio em diferentes proporções molares em um agitador de incubadora operado a 270 rpm e 80°C por 2 horas. O DES a base de ácido cítrico demonstrou a maior capacidade calorífica molar de no sistema do cloreto de colina.

A utilização de ácidos orgânicos em DES por possuírem certas propriedades antimicrobianas vem sendo cada vez mais investigada. Wikene *et al.* (2017), relataram um estudo sobre o efeito antimicrobiano de solventes eutéticos profundos naturais (NADES) como solventes na terapia fotodinâmica antimicrobiana. Contudo, a presença do NADES contendo ácido orgânico mostrou certo potencial para tornar as bactérias mais suscetíveis à exposição à luz azul e porfirinas meso-tetra (*p*-hidroxifenil) substituídas.

Wang *et al.* (2017) utilizaram a mistura de cloreto de colina e ácidos orgânicos para a síntese do DES e posterior aplicação como um catalisador simples e de baixo custo na epoxidação do óleo de soja com ácido peróxi-fórmico como fornecedor de oxigênio em condições livres de solvente. Os HBD utilizados foram o ácido cítrico, ácido malônico, ácido oxálico. A síntese se deu pelo método tradicional, em que a mistura é submetida a aquecimento em banho de óleo a 100°C por 2 horas. Os resultados sugeriram que o ácido clorídrico e o ácido oxálico com colina foram mais eficientes na promoção da epoxidação do óleo de soja, além de demonstrarem potencial reciclabilidade.

Jablonský *et al.* (2018) relataram um estudo sobre a estabilidade isotérmica de solventes eutéticos profundos em diferentes temperaturas (60, 80, 100 e 120°C) durante 10 horas, usando análise termogravimétrica (TGA). Os autores avaliaram o perfil de decomposição dos DES baseados em cloreto de colina com ácido oxálico di-hidratado, glicerol, glicólico, ácido málico e ácido cítrico mono-hidratado (Figura 8). Segundo os dados obtidos, para aplicação destes compostos em dissoluções de biopolímeros, por exemplo, a temperatura recomendada é abaixo de 80°C, na qual se observa maior estabilidade térmica, embora os compostos tenham apresentado um comportamento não-linear.

Figura 8 - Componentes utilizados na síntese dos DES



Fonte: Elaborado pela autora.

Shafie, Yusof, Gan (2019) relataram a síntese e caracterização físico-química do DES a base de cloreto de colina e ácido cítrico mono-hidratado com diferentes proporções molares (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3). Todos os DES produzidos apresentaram-se como líquidos viscosos, claros e homogêneos. O DES 1:1 apresentou o ponto eutético com a menor temperatura de fusão. Além disso, foi observado que à medida que a proporção molar aumentava, mais alta era a viscosidade, tensão superficial e densidade, porém o ponto eutético tinha uma temperatura de fusão mais elevada. Os DES produzidos foram considerados hidrofílicos com solubilidade em água, solventes altamente polares e um pouco menos solúvel em semi-polares.

3.3 Formulação de filmes biodegradáveis à base de amido

A poluição oriunda do descarte indevido de plásticos a base de polímeros sintéticos é considerada um grande problema ambiental, principalmente no que se refere a embalagem de produtos e alimentos. Avalia-se que cerca de 44% dos plásticos para embalagem e outros itens, tenham vida útil curta e se tornem rapidamente um desperdício (CHOCYK *et al.*, 2015). Recentemente, alternativas à base de polímeros biodegradáveis para o revestimento e produção de filmes, vem sendo estudadas e aplicadas. Este tipo de base polimérica tem se mostrado eficiente quanto ao tempo de vida útil e propriedades semelhantes aos sintéticos.

Os filmes são definidos como finas camadas que atuam como uma barreira contra o vapor de gases, como oxigênio e umidade, e microrganismos nocivos. Este tipo de revestimento

melhora a qualidade do produto e o tempo de vida útil tanto de alimentos frescos como de processados (SARTORI; MENEGALIL, 2014).

A matriz polimérica biodegradável pode ser oriunda de polímeros derivados da biomassa, com destaque para os polissacarídeos, como a celulose, pectina, quitosana, quitina e amido (CARMO; PAIVA, 2015). Este último tem sido comumente utilizado para a formulação dos filmes, por ser totalmente biodegradável, de fácil processamento, baixo custo, abundância e comestibilidade. No entanto, os filmes de amido nativo possui certas limitações que necessitam ser mencionadas, como a má propriedade mecânica, baixa processabilidade, a alta permeabilidade ao vapor de água, além de ser passível a alta retrogradação, ou seja, é suscetível ao recuo das suas moléculas constituintes após o processo de gelatinização retornando a seus arranjos helicoidais originais, recristalizando a estrutura (SHAH; MEWADA; MEHTA, 2016; MOLAVI *et al.*, 2015; ORTEGA-TORO *et al.*, 2015.). Portanto, surgiu a necessidade de adicionar na matriz um material que fosse capaz de adentrar nas cadeias poliméricas, desestruturando-a, melhorando a processabilidade e aumentando a flexibilidade, reduzindo assim a rigidez e a viscosidade do sistema, tais moléculas são os chamados plastificantes, que interagem de forma intra- e intermolecular por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals. Compostos como polióis, ácidos carboxílicos, lipídeos e entre outras moléculas orgânicas compatíveis e capazes de realizar interação de hidrogênio e com baixo peso molecular, são bastante utilizados. Além destes, a água também atua como plastificante, porém não tão eficiente pois faz com que o filme interaja altamente com o vapor de água da atmosfera (NIAZ; ZIJLSTRA; BROEKHUIS, 2015).

Yingfeng *et al.* (2015) investigaram a ação de plastificantes diferentes em um filme biodegradável a base de amido. Os materiais escolhidos foram o etilenoglicol, glicerol, sorbitol, formamida e ureia. Após as análises, foi observado que o filme é altamente plastificado quando se tem aminas como aditivos, ao invés dos álcoois. Ainda assim, o grau de plastificação diminuiu à medida que o peso molecular do plastificante aumentou. Também foi visto que este grau aumenta a medida que a resistência à tração diminuía e o alongamento de quebra e absorção de água aumentava. Ortega-Toro *et al.* (2015), estudaram as propriedades estruturais e físicas além do comportamento térmico de filmes combinados de amido de batata e PCL, este é um poliéster alifático obtido por síntese química a partir de petróleo bruto ou de recursos renováveis, como polissacarídeos, utilizando o glicerol como plastificante. Os resultados exibiram que apesar da PCL conferir uma certa fragilidade ao filme, é compatível com os alimentos e se mostram uma alternativa viável. Niazi, Zijlstra, Broekhuis (2015) investigaram o processo de retrogradação dos filmes a base de amido de batata, observando a influência de

plastificantes com peso molecular diferente (combinações de ácido málico com glicerol, ureia e maltodextrina). Após avaliação, o ácido málico foi identificado como um forte agente anti-retrogradação, pois inibe com eficiência a recristalização em toda uma faixa de níveis de umidade, assim como controla o inchaço de produtos à base de amido. Cruz *et al.* (2015) estudaram o efeito do tamanho da cadeia do plastificante nas propriedades finais do filme, concluindo que o tamanho influencia diretamente nas propriedades térmicas e estruturais do amido.

Vu e Lumdubwong (2016) estudaram as propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca e *mungbean* (50/50) utilizando o glicerol e o sorbitol como plastificantes. Verificou-se que ao substituir o glicerol por sorbitol, houve um aumento na cristalinidade e assim a resistência à tração (TS) aumentou. Os filmes possuíam propriedades semelhantes, assim foi proposto um filme com perfil molecular de amido contendo um baixo teor de amilose e alto de amilopectina e que pequenos intermediários podem conferir alta TS e alongamento. Diferente dos demais trabalhos, Seligra *et al.* (2016a) investigou as propriedades do filme de amido utilizando o ácido cítrico (CA) como plastificante e agente de reticulação. O CA demonstrou ser eficiente, diminuindo a permeabilidade do vapor de água em mais de 35% e evitou a retrogradação aumentando o tempo de vida útil. Em outro estudo, Seligra *et al.* (2016b), no mesmo ano, também investigaram os dados de degradação térmica e propriedades mecânicas dos filmes a base de amido-glicerol com CA como também agente de reticulação. Os dados demonstraram que o filme com CA obteve uma maior perda de massa por análise de TGA/DTA e maior variação nas propriedades mecânicas em diferentes temperaturas.

Edhirej *et al.* (2016) investigaram o efeito de plastificantes (frutose, ureia, tri-etileno glicol e trietanolamina) com diferentes concentrações nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos filmes à base de amido de mandioca. Verificou-se, então, que a frutose como agente plastificante demonstrou uma maior eficiência dentre os demais e o aumento na concentração de qualquer plastificante levou a um maior teor de umidade. Neste mesmo ano, Basiak, Lernart, Debeaufort investigaram o efeito do tipo de amido nas propriedades químicas dos filmes comestíveis. Foi avaliado o papel do amido trigo, batata e batata e, portanto, a relação amilose/amilopectina na influência da cor, espessura, umidade, molhabilidade, propriedades térmicas, superficiais e mecânicas, obtendo diferenças entre os seus tipos. Contudo, o amido de batata constituiu uma barreira mais ao vapor de gases, apesar de possuir propriedades mecânicas inferiores. O alto teor de amilose refletiu em uma maior molhabilidade e melhor resistência mecânica. Assim, concluiu-se que a origem do amido tem influência direta nas propriedades do filme.

Tendo em vista a necessidade de aperfeiçoar as propriedades do filme a base de amido nativo, no estudo de Tanetrungroi, Prachawarakorn (2018) estudaram a melhoria direta do amido, modificando-os através da oxidação e reticulação utilizando o peróxido de hidrogênio e o ácido bórico pela técnica de fundição. Após interpretação dos resultados, concluíram que o grau de cristalinidade e o inchamento dos filmes modificados diminuíram consideravelmente, sendo considerado um método eficaz.

Por sua vez, Wu *et al.* (2019) estudaram o efeito do ácido cítrico (CA) como plastificante no filme de amido de batata/quitosana em diferentes concentrações de 5% a 20%. O filme com CA em 15% obteve as melhores propriedades abrangente entre todos os filmes. Entretanto, uma alta concentração de CA pode levar a solidificação. Logo, este estudo fornece uma alternativa simples e eficaz para o desenvolvimento das embalagens bioativas.

Domene-López *et al.* (2019) avaliaram a influência da composição do amido e seu peso molecular nos propriedades físico-químicas dos filmes biodegradáveis. Neste aspecto, utilizaram os amidos de batata, batata, trigo e arroz utilizando a técnica de fundição. O amido de batata se mostrou mais transparente, mas todos eles apresentaram estruturas internas homogêneas, altamente porosas. Este estudo revelou que todos esses amidos têm potencial para a aplicação no desenvolvimento dos filmes semelhantes às do polietileno sintético de baixa densidade, porém sendo um processo simples e ecológico.

No contexto da química verde, técnicas como a irradiação de ultrassom vêm sendo aplicadas para melhor as propriedades físicas dos filmes comestíveis. Liu *et al.* (2018) investigaram a influência do tratamento ultrassônico na matriz do filme a base de amido de batata. Utilizando uma amplitude na faixa de 40 a 70%, os filmes irradiados exibiram maior transmissão de luz, menor alongamento na ruptura, maior resistência à tração e melhor propriedade de barreira à umidade do que aqueles sem o tratamento ultrassônico. Em outro estudo sobre o uso do ultrassom e adição de plastificantes, como o ácido cítrico, Abrial *et al.* (2019) também investigaram o efeito do ultrassom no filme biodegradável a base de amido de sagu. O filme foi exposto a uma onda ultrassônica por intervalos de tempo diferentes. Os autores verificaram que um maior tempo de exposição, resultou em um material mais transparente e com alta resistência térmica. Portanto, este trabalho promove um método simples capaz de melhorar as propriedades físicas do filme à base de amido.

3.4 Aplicação dos ILs para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido

Apesar dos polióis, ácidos carboxílicos, entre outras moléculas, serem considerados bons aditivos, estes compostos têm sido questionados quanto a rápida recristalização do amido nativo. Neste contexto, aditivos como os ILs e DES têm sido incorporados na matriz do amido para um melhor aperfeiçoamento das propriedades químicas e físicas.

Xie *et al.* (2015) relataram o efeito plastificante do líquido iônico, acetato de 1-etil-3-metilimidazólico ([Emim][OAc]) em frente ao tradicional plastificante, o glicerol, nas características de filmes à base de amido. Os resultados revelaram que o [Emim][OAc] foi eficiente na plastificação do amido e ainda o efeito antimicrobiano nos materiais, porém houve uma aceleração na degradação térmica do amido. Contudo, o [Emim][OAc] apresenta-se como uma alternativa promissora para a adição na matriz do amido tornando-os mais flexíveis, antimicrobiano e “verdes”. Liu *et al.* (2015) também realizaram um estudo comparativo do glicerol com um IL, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, ([BMIM][Cl]), no filme a base de amido e misturas de amido com poli (butileno succionato) PBS/amido. O IL mostrou ser um melhor plastificante impedindo mais fortemente a cristalização do filme e aprimorou as propriedades mecânicas das misturas. Em outro estudo, Sciarini *et al.* (2015), investigaram a desestruturação do amido de batata nativo em misturas de água e ILs contendo ânions acetato. Estabeleceu-se um diagrama de fases sofridas pelo amido evidenciando o fenômeno típico da gelatinização endotérmica para algumas proporções de água e para as misturas com maior concentração de IL ocorre um fenômeno exotérmico complexo que combina a degradação e a solubilização. Este resultado reflete em uma temperatura ideal de desestruturação baixa (40-50°C) para uma razão de IL e água próxima a 0,7. Contudo, através dos resultados observados os autores sugeriram utilizar o design de solventes para modificar controladamente as características macromoleculares do amido.

Zhang *et al.* (2016) deram continuidade ao estudo sobre o efeito de diferentes plastificantes baseados em ILs em comparação ao glicerol. Foi utilizado o IL 1-etil-3-metilimidazólio, ou [Emim][Ac]. Assim como em outros trabalhos, o IL demonstrou ser um melhor plastificante. Comparado ao glicerol o [Emim][Ac] tornou o filme mais homogêneo, aumentou a flexibilidade, além disso, aumentou o tempo de vida útil do plástico e propriedades mecânicas estabilizadas. Assim, esta pesquisa contribuiu para a criação de outros polímeros biodegradáveis.

Ren *et al.* (2016) avaliaram a eficiência do filme de amido produzido utilizando o glicerol e o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Cl]) combinados. Como era

esperado, os plastificantes combinados demonstraram uma ruptura mais forte nos grânulos de amido quando comparado ao filme contendo apenas o glicerol como plastificante. Além de conferir um menor teor de água, baixa retrogradação e transição vítrea e melhor flexibilidade. Portanto, o uso da combinação do IL ([BMIM][Cl]) e glicerol é método eficaz, barato, de fácil preparação e possibilita a uma nova perspectiva de aplicação no amido. Em outro estudo, Colomines *et al.* (2016) investigaram uma série de Bio-ILs a base de cátions e ânions “verdes”, avaliando a sua eficiência enquanto plastificantes em potencial de amido termoplástico. As rotas sintéticas dos ILs seguiram de duas maneiras: uma reação de troca iônica direta e moderada e uma reação ácido-base que acontece em duas etapas. As estruturas dos ânions afetam diretamente o comportamento termomecânico e a capacidade de recristalização, tornando possível controlar as propriedades do produto final.

Ismail, Mansor, Man (2017) investigaram o comportamento térmico do amido termoplástico (TPS) utilizando o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Ac]) e cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][Cl]) como plastificantes. O [Emim][Ac] exibiu uma temperatura de degradação térmica menor do que o [Emim][Cl], assim houve uma melhora no comportamento térmico dos TPS e, portanto, é mais adequado como plastificante para este material.

Domene-López *et al.* (2019) realizaram um estudo sobre a eficiência do IL [Emim][Ac] a partir de diferentes tipos de amidos, amido de milho, batata e trigo. Avaliando o efeito da estrutura molecular do amido referente a sua composição granular e peso moléculas nas propriedades físicas e químicas do material. O filme de batata se mostrou mais amorfo, a adição do IL tornou ele menos suscetível a cristalização, enquanto, os amidos de trigo e milho são mais facilmente cristalizados mesmo com a presença do IL. Contudo, os resultados exibiram o [Emim][Ac] como um plastificante adequado para os desenvolvimentos dos filmes.

3.5 Aplicação do DES para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido

Apesar dos ILs serem considerados bons plastificantes, seu alto custo de produção e, por vezes, sua baixa biodegradabilidade, levaram aos pesquisadores a incorporar na matriz do filme biocomestível o solvente eutético profundo (DES), às vezes conhecido como o IL de segunda geração. Alguns estudos dos últimos cinco anos serão apresentados a seguir.

Zdanowicz, Spychaj, Maka (2016) estudaram o DES à base de imidazol (IM) com colina (CC), glicerol (G) e ácidos carboxílicos (cítrico e málico) na dissolução e plastificação do amido

de batata com alta concentração de amilose. A tendência de recristalização do amido após a adição dos plastificantes CC/IM e G/IM diminuíram, além da alta eficácia de dissolução.

Zdanowicz, Johansson (2016) investigaram a influência da concentração e métodos de introdução de plastificantes comuns e DES em filmes de amido de batata nativo e amido hidroxipropilado e oxidado (HOPS). Alguns DES que continham citrato demonstraram uma maior capacidade de reticulação e os filmes de HOPS/DES curados apresentaram maiores propriedades mecânicas e de barreira do que os não curados. O amido de batata nativo demonstrou melhoria nas propriedades mais do que o HOPS. Assim, os filmes à base de amido com adição de DES se mostram promissores, com propriedades mecânicas e de barreira promissoras.

Zdanowicz, Johansson (2017) relataram uma avaliação acerca do impacto nas propriedades mecânicas e de barreira após a adição do solvente eutético profundo, a base de colina e glicerol, na matriz do filme. Após avaliação das análises, chegaram à conclusão de que não houve uma significativa melhora nas propriedades e apenas uma certa melhora quanto a taxa de transmissão de vapor de água.

Zdanowicz, Jędrzejewski, Pilawka (2019) reportaram um trabalho sobre a habilidade do DES como plastificante e simultaneamente como agente de reticulação. O DES foi preparado a base de sais de colina com ânions α -hidroxilato e glicerol. Na pesquisa foi avaliada a influência da razão dos sais de colina para o glicerol, o tipo do ânion, as propriedades mecânicas, térmicas e de sorção e a morfologia estrutural. Após a aplicação no amido, o DES com maior resistência a tração, estrutura amorfa e menor grau de sorção foi à base de citrato de colina em uma razão molar de 1:6. A análise de DRX permitiu observar que o amido termoplástico (TPS) com o DES não recristaliza mesmo após um ano de armazenamento.

Grylewicz, Sychaj, Zdanowicz (2019) investigaram o DES à base de cloreto de colina com ureia ou glicerol ou imidazol com glicerol incorporador ao TPS, obtido a partir do amido de batata, e fibras de madeira. O DES afetou diretamente as propriedades mecânicas, termomecânicas, de sorção e umedecimento da superfície. Como no trabalho anteriormente citado o DES pode ter funções simultâneas, neste, foram verificados como modificador da superfície da fibra de madeira, plastificante do amido e aperfeiçoador da adesão interfacial do composto. Ao final foi observada uma relação direta entre as atividades do DES com as fibras de madeira e alteração na superfície, por um lado, e as semelhantes características mecânicas e termomecânicas dos compósitos TPS/fibras de madeira, por outro.

4 METODOLOGIA

A metodologia empregada seguiu as seguintes etapas: (i) métodos para a síntese de DES e ILs baseados em compostos presentes na lista do GRAS; (ii) determinação das melhores condições para a geleificação do amido e a influência da irradiação de ultrassom no processo; (iii) aplicação dos DES e ILs sintetizados em soluções filmogênicas à base de amido. Essas etapas foram realizadas nos laboratórios de Química e Biologia e Tecnologia Pós-Colheita do CCA/UFPB.

Inicialmente, efetuou-se a avaliação da temperatura de gelatinização ideal e eficiência da irradiação de US, através do estudo das propriedades físico-químicas do filme biodegradável contendo apenas o glicerol como plastificante (padrão). Em seguida, foi realizada a adição do IL e DES como plastificantes, como método comparativo a utilização de glicerol. O uso desses aditivos foi também qualificado quanto a afinidade com a água.

4.1 Reagentes e solventes

Cloreto de colina (pureza $\geq 98\%$, Sigma Aldrich), glicerol (pureza $\geq 97\%$, NEON), ácido cítrico mono-hidratado (pureza $\geq 97\%$, B&A), amido de batata P.A. (pureza $\geq 97\%$: Synth), hidróxido de colina aquoso (sol. 46,0%, Sigma Aldrich) Todos os reagentes deste estudo foram utilizados conforme recebido. O cloreto de colina foi armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, para prevenir a absorção de umidade, devido a sua alta higroscopicidade. O hidróxido de colina é um composto em solução aquosa e permaneceu acondicionado em geladeira conforme a sugestão do fabricante.

4.2 Equipamentos

Ultrassom equipado com sonda de titânio (Qsonica- Q700CA Sonicator), com potência de 700 Watts e frequência de 20 kHz. Condutivímetro Mod. LUCA-150 MC (constante de célula $K = 1$, faixa de trabalho: 0 a 200.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Espectrofotômetro de UV-VIS ThermoScientific (modelo Genesys 10S). Infravermelho de bancada (FTIR-ATR Agilent, Cary 630).

4.3 Síntese de Solventes Eutéticos Profundos (DES)

A preparação do solvente eutético profundo (DES) seguiu a metodologia convencional adaptada de Abbott *et al.* (2003), misturando o sal de amônio quaternário (cloreto de colina) e o doador de ligação de hidrogênio (ácido cítrico mono-hidratado) em proporção molar (1:1). A proporção molar adotada foi baseada no trabalho de Shafie, Yusof, Gan (2019). A mistura de compostos foi agitada a 80°C por 2 horas até formar um líquido incolor e visivelmente viscoso. O DES foi então armazenado em um dessecador para impedir a absorção de umidade.

4.4 Síntese do Líquido Iônico (IL)

A síntese do IL teve como rota sintética o trabalho de Moriel *et al.* (2010), com adaptações necessárias. A metodologia consiste em reagir quantidades equimolares do hidróxido de colina com um ácido orgânico (ácido cítrico monoidratado), sob agitação constante durante seis horas, à temperatura ambiente. Após o tempo de reação, a mistura foi deixada sob vácuo para a remoção total da água resultante da reação. Como os compostos foram obtidos com algumas impurezas cromóforas, foi realizada uma etapa de purificação. Utilizou-se metanol a quente para solubilização e carvão ativo para adsorção das partículas, na sequência houve a filtração, secagem com sulfato de sódio e evaporação do solvente.

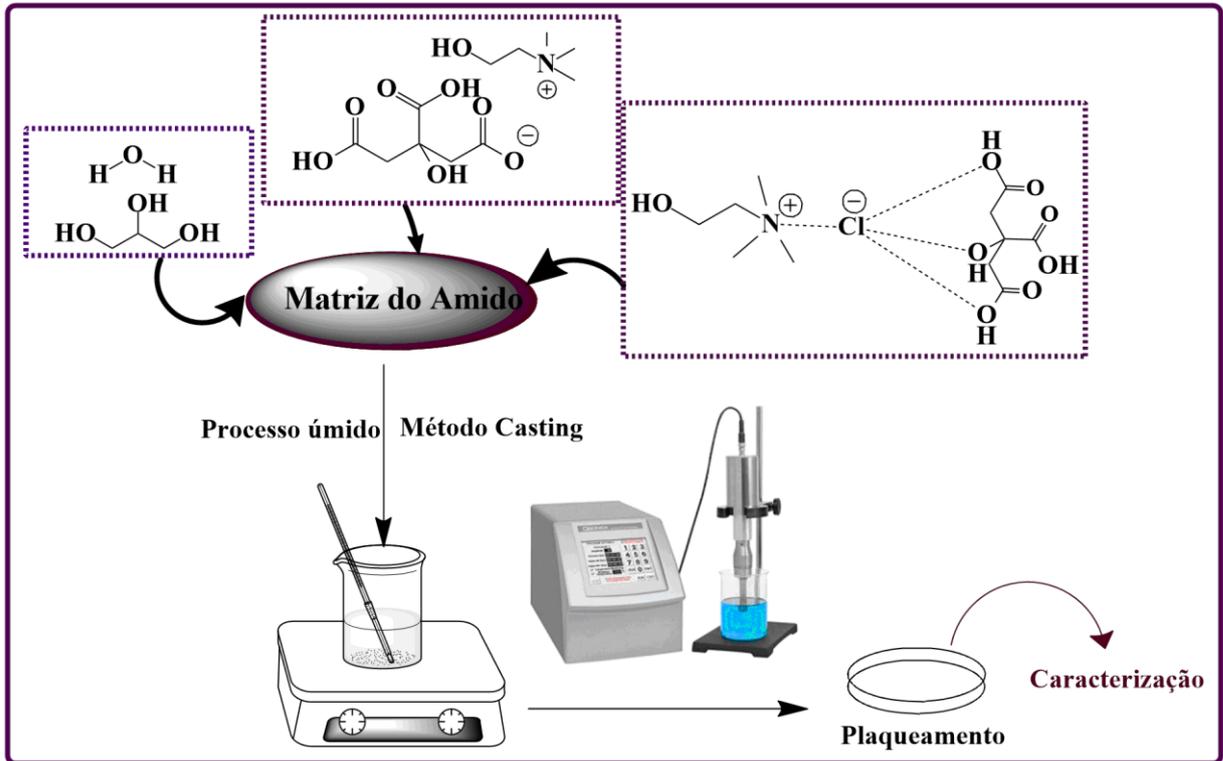
4.5 Formulação dos filmes biodegradáveis

Através do método de Lutz (2008) foi determinada a umidade do amido de batata P.A., processo que consiste em transferir parte do amido para secagem em estufa a 105°C durante 24 horas ou até que a massa esteja constante.

Para a formulação final do filme biodegradável seguiu-se o método *casting*. Este, consiste no aquecimento da solução sob agitação constante até que se atinja a temperatura de geleificação (90°C), após é então adicionado os plastificantes utilizados em cada filme. Por fim, a solução filmogênica é submetida a irradiação de ultrassom por cerca de um minuto, exceto as soluções filmogênica que utilizaram o IL como plastificante. Após, cerca de 40 mL das soluções foram depositados em placas de vidro 12 × 12 cm, e deixadas por aproximadamente 72 horas em uma sala sob umidade controlada (50% UR) para secagem e posterior realização das análises. A Figura 9 apresenta os componentes necessários para a formulação do filme. A

concentração da solução de amido para a preparação dos filmes será uma solução aquosa a 3%, similar a utilizada por Colomines *et al.* (2016).

Figura 9 - Componentes selecionados para a preparação dos filmes de amido através da técnica de *casting*.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 2, estão apresentadas as variações avaliadas para a etapa de gelatinização do amido, na presença e ausência de irradiação ultrassônica, em diferentes temperaturas.

Tabela 2 – Formulações dos filmes avaliadas no processo de gelatinização

Teste	SC (%)	GC (%)	T (°C)	t _{US} (min)
1	3	1	80	-
2	3	1	90	-
3	3	1	100	-
4	3	1	80	1
5	3	1	90	1
6	3	1	100	1

Fonte: Elaborada pela autora.

A seguir, na Tabela 3, estão apresentadas as concentrações de Amido, Glicerol, DES e IL, na presença e ausência de irradiação ultrassônica, selecionadas para a formulação dos filmes.

Tabela 3 – Concentrações utilizadas nas formulações dos filmes

Formulação	SC (%)	GC (%)	DES (%)	IL (%)	T (°C)	t _{us} (min)
1	3	-	1,00	-	90	1
2	3	0,50	0,50	-	90	1
3	3	0,25	1,00	-	90	1
4	3	1,00	0,25	-	90	1
5	3	-	0,50	-	90	1
6	3	0,25	0,75	-	90	1
7	3	0,75	0,25	-	90	1
8	3	-	-	1,00	90	-
9	3	0,50	-	0,50	90	-
10	3	-	-	0,50	90	-
11	3	0,50	-	-	90	-
12	3	0,25	-	0,75	90	-
13	3	0,75	-	0,25	90	-
14	3	0,50	-	-	90	1

SC: concentração de amido; GC: concentração do glicerol; DES: Solvente Eutético Profundo; IL: Líquido Iônico; T: Temperatura; t_{us}: Tempo de Ultrassom.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.6 Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos e dos Líquidos Iônicos

4.6.1 Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de bancada Agilent Cary 630 FTIR, através da técnica ATR, na faixa de 4.000 a 650 cm⁻¹. Foram realizados 8 *scans* para cada amostra, com uma resolução de 4 cm⁻¹. Os dados foram analisados no *software* SpectraGryph 1.2.

4.6.2 Índice de refração

O índice de refração foi determinado em um refratômetro digital portátil (Hanna Instruments, modelo HI96801, 0-85%Brix). O equipamento foi calibrado com água destilada (nD = 1,33). Os valores obtidos em %Brix foram convertidos para nD.

4.7 Caracterização das Soluções Filmogênicas e dos Filmes de Amido

A caracterização dos filmes biodegradáveis foi feita através de suas propriedades físico-químicas e ópticas. Desta forma, foram determinadas as influências dos aditivos sobre os dados de espessura, pH e condutividade iônica e transmitância. Além disso, propriedades como a umidade relativa dos filmes, solubilidade em água e permeabilidade em vapor de água também foram realizadas.

4.7.1 Condutividade Iônica

A condutividade iônica foi medida em um condutivímetro Mod. LUCA-150 MC (constante de célula $K = 1$, faixa de trabalho: 0 a 200.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), com sensor de platina, e equipado com sensor de temperatura individual feito em aço inox. O equipamento foi calibrado com uma solução de calibração 146,9 $\mu\text{S}/\text{m}$.

4.7.2 pH das soluções filmogênicas

O pH foi medido utilizando 20mL das soluções filmogênica de cada filme com um pHmetro Hanna Instruments. O equipamento foi calibrado com duas soluções padrão, uma com pH 7 e outra com pH 4. As amostras foram medidas numa faixa de temperatura de 24,3-25,5°C.

4.7.3 Espessura dos Filmes

A caracterização quanto a espessura foi realizada através da espessura média resultante de 3 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro externo 0-150 mm, em triplicata para cada ponto.

4.7.4 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas (transparência) foram determinadas mediante à análise em espectrofotômetro de UV-VIS ThermoScientific, modelo *Genesys 10S*, Brasil. Os filmes secos foram recortados em tamanho retangular 2 × 2cm e analisados utilizando uma cubeta de quartzo. Para o valor da transparência, seguindo a metodologia de Daza *et al.* (2018), os dados quanto à

espessura (δ) e transmitância (I) foram empregados na equação 1. A medida foi feita em triplicata e o valor médio foi utilizado.

$$\%T = \frac{\text{Log}I_0}{I_d} \times 100 \quad (1)$$

4.7.5 Umidade (MC), Inchamento (SP) E Solubilidade (S)

A avaliação da MC, SP e S, seguiu a metodologia de Daza *et al.* (2018), a determinação do teor de umidade foi realizada a partir de pequenos recortes dos filmes (2×2) cm, os quais foram colocados em um ambiente com umidade controlada (~49%) por 24 horas, em seguida foram pesados (w_0) e colocados em uma estufa a 105°C por 24 horas, sendo pesados novamente (w_1). Na sequência, os recortes secos foram depositados em erlenmeyers (125 mL) contendo 50 mL de água. As misturas foram então submetidas a agitação em mesa agitadora (150 rpm) por 24 horas a temperatura ambiente. Passado esse período, foram filtradas e pesadas (w_2). Por fim, as amostras foram colocadas em estufa por 24 horas a 105°C para a retirada de água. A massa final obtida (w_3), juntamente com os dados de massas iniciais, foram utilizados para quantificar o grau de solubilidade, umidade e inchamento através das equações abaixo.

$$MC = \left[\frac{(w_0 - w_1)}{w_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$SP = \left[\frac{(w_2 - w_1)}{w_1} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$S = \left[\frac{(w_1 - w_3)}{w_1} \right] \times 100 \quad (4)$$

4.7.6 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água (WVP, *Water Vapor Permeability*) dos filmes foi medida através do descrito por Mohan *et al.* (2018). Foram utilizadas células de metal contendo 50 mL de água destilada, os recortes foram feitos em papel adesivo e amostras de filme 2×2 foram utilizadas para selar o orifício no topo da célula. A célula foi colocada em uma câmara a 25°C por 72 horas, e foram realizadas pelo menos nove pesagens durante as primeiras 24 horas de armazenamento (Figura 10).

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada com a Eq. (5):

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot \delta}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (5)$$

onde, $\Delta m / \Delta t$ se refere a perda de massa de umidade por unidade de tempo ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), A - área de filme exposta à transferência de umidade (m^2), δ - espessura do filme (μm), Δp - diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (Pa).

$$\Delta p = \frac{\Delta RH}{100} P_{vap \text{ sat}} \quad (6)$$

Foi usada uma regressão linear para estimar a inclinação do gráfico $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$. Δp foi calculado de acordo com a Eq. (5), onde $P_{vap \text{ sat}}$ (pressão de vapor saturado da água pura) é igual a 3160 Pa a 25 °C e RH é o gradiente de umidade relativa entre a célula e os arredores.

Figura 10 – Câmara utilizada para determinar o WVP dos filmes de amido, com UR de 70%



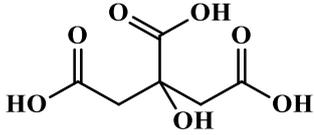
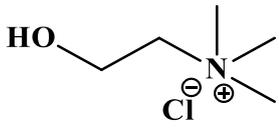
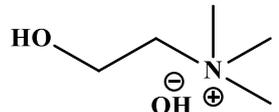
Fonte: elaborada pela autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e Caracterização do Líquido Iônico e do Solvente Eutético Profundo

Os reagentes utilizados para a síntese do solvente eutético e do líquido iônico escolhidos para serem avaliados como aditivos em matrizes de amido, e algumas propriedades selecionadas se encontram especificadas na Tabela 4. É importante destacar que ambos os precursores do DES são sólidos a temperatura ambiente e apresentam pontos de fusão maiores que 100°C.

Tabela 4 - Propriedades dos materiais de partida utilizados nesse trabalho.

Reagente	Tipo	MM (g·mol ⁻¹)	PF (°C)	Estrutura
Ácido Cítrico	HBD/Ânion	210,00	153	
Cloreto de Colina	HBA	104,17	302	
Hidróxido de colina	Cátion	136,42	-*	

*Solução aquosa.

Fonte: elaborada pela autora.

O DES ChCl:CA obtido se apresentou como um líquido altamente viscoso e com coloração transparente (Tabela 5). A alta viscosidade era esperada, em decorrência do número de possíveis interações que o ácido cítrico é capaz de fazer com o cloreto de colina, tais como ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e de Coulomb (Figura 11).

O IL [Ch][CA] foi obtido com uma coloração amarelada (Tabela 5), tornando necessária a realização de uma etapa de purificação com carvão ativado e metanol. Este composto também possui alta viscosidade, devido à natureza iônica inerente dos ILs (Figura 12).

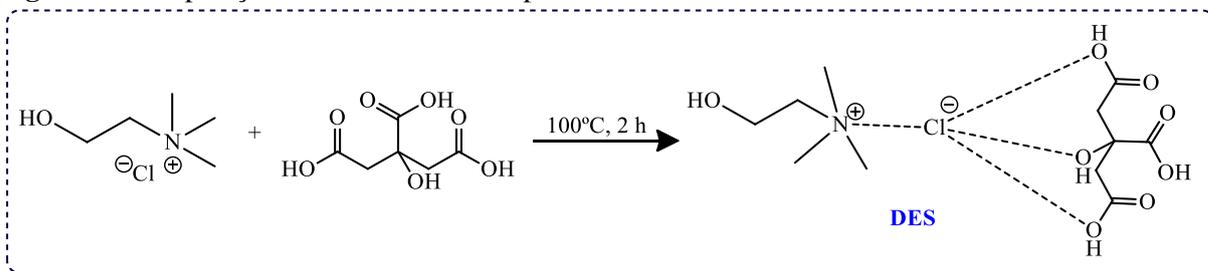
É importante destacar que ambas as rotas sintéticas utilizadas aqui atendem a pelo menos um dos princípios da Química Verde, seja o DES com a incorporação total dos materiais de partida, atendendo ao princípio de economia atômica, ou o IL por ter a formação de água como subproduto, uma molécula pequena e atóxica. A escolha destas estruturas se deu pelo fato de apresentarem atividades biológicas e/ou serem de baixa toxicidade.

Tabela 5 - Solvente Eutético Profundo e Líquido Iônico sintetizados neste trabalho.

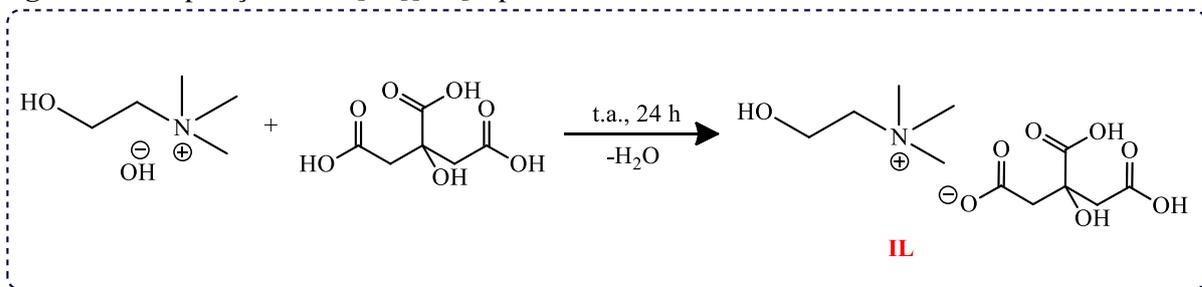
DES/IL	HBA /Cátion	HBD /Ânion	Razão Molar	Rend. (%)	Índice de Refração (nD)	Acrônimo	Imagens
1	Cloreto de Colina	Ácido Cítrico	1:1	100	1,49	ChCl:CA	
2	Hidróxido de Colina	Ácido Cítrico	1:1	89,9*	1,48	[Ch][CA]	

*Rend.%: rendimento do produto após a purificação.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11 - Preparação do DES ChCl:CA a partir do cloreto de colina e ácido cítrico

Fonte: elaborada pela autora.

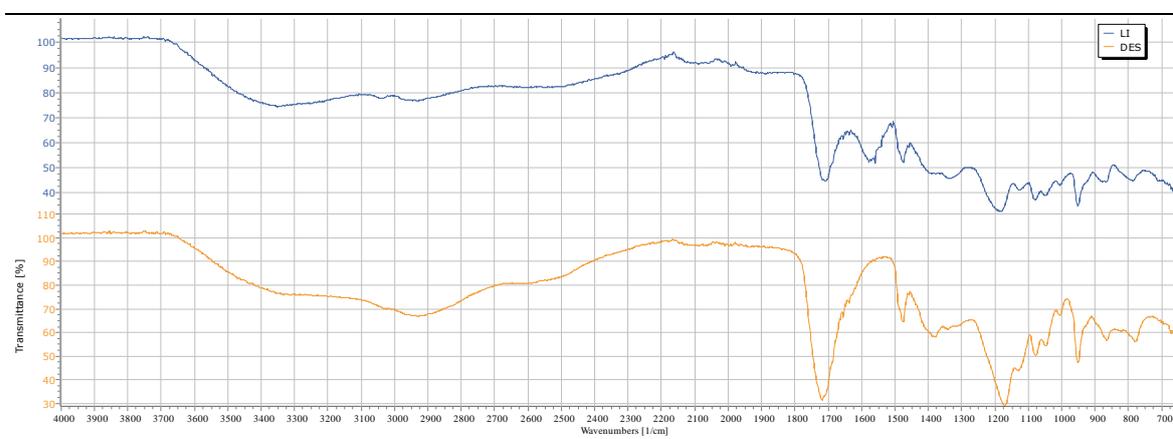
Figura 12 - Preparação do IL [Ch][CA] a partir do hidróxido de colina e ácido cítrico

Fonte: elaborada pela autora.

5.1.1 Infravermelho (IR)

A partir dos espectros de infravermelho do DES ChCl:CA e do IL [Ch][CA] foi possível observar as principais bandas referentes às funções orgânicas presentes nessas estruturas. A Figura 13 apresenta uma compilação dos espectros dos dois compostos. A banda larga intensa na extensão de $3.600-3.000\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento abalado dos grupos O-H, provenientes do ácido cítrico, e da porção hidroxila presente na colina. Entre $2.960-2.850\text{ cm}^{-1}$ observam-se os estiramentos dos carbonos primário e secundário. Na região de $1720-1700\text{ cm}^{-1}$, correspondente a região em que as carbonilas de ácidos absorvem no infravermelho, observa-se um pico intenso para ambos os compostos, sendo que no espectro do ChCl:CA este pico possui maior intensidade. Além disso, os picos de absorção possuem número de onda levemente diferentes, pois enquanto a C=O do DES absorve em 1.718 cm^{-1} , a C=O do IL absorve em 1.708 cm^{-1} . Os picos entre $1.200-900\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos estiramentos C-C e dos grupos C-O-H do ácido cítrico, em ambos os casos.

Figura 13 - Espectro de IR do DES ChCl:CA e do IL [Ch][CA]



Fonte: elaborada pela autora.

5.2 Avaliação da temperatura de gelatinização do amido

A avaliação quanto a temperatura de gelatinização é parâmetro importante para definir as melhores condições para a formulação dos filmes biodegradáveis. Neste sentido, a exposição da solução filmogênica à irradiação de ultrassom (US) também é avaliada devido a sua possível contribuição para a melhoria das propriedades ópticas, mecânicas e de barreira ao vapor. Assim, a etapa de gelatinização foi realizada em três temperaturas (80, 90 e 100°C), na presença

(durante 1 min) e ausência de US. A concentração de amido e de glicerol foi mantida constante. A umidade do amido utilizado foi de 3,89%.

Para determinar a melhor condição de gelatinização foi necessária uma avaliação indireta, por meio dos dados obtidos para as análises de interação dos filmes com a água e, conseqüentemente, sua afinidade com este solvente. A partir da análise das entradas 1-7 (Tabela 6), é possível compreender que os percentuais de umidade (MC), inchamento (SP) e solubilidade (S) são influenciados pela concentração de glicerol (GC). A molécula do glicerol é capaz de interagir com as moléculas de água presentes na solução, devido a sua hidrofilicidade natural, levando a altos valores de inchamento (SP) e de solubilidade (S). A umidade (MC), por sua vez, é diretamente influenciada pelas interações entre a concentração de glicerol (GC) e pela concentração de amido (SC), visto que o baixo peso molecular do glicerol permite que ele reduza as interações das cadeias do polímero, infiltrando-se entre elas, alterando assim a capacidade de difusão de água (DAZA *et al.*, 2018; SIRVIO *et al.*, 2018).

Tabela 6 - Umidade, Inchamento e Solubilidade dos filmes biodegradáveis baseados em amido.

Entrada	MC (%)	SP (%)	S (%)	δ (mm)	Transp. (%)
1	13,70±0,78	60,43±17,57	19,13±7,11	0,04±0,01	58,61±0,16
2	18,81±2,24	68,15±15,77	21,37±6,39	0,04±0,01	59,36±0,45
3	19,30±1,39	79,73±31,15	24,32±10,83	0,03±0,01	62,83±0,41
4	22,82±1,60	69,62±2,75	31,92±3,66	0,03±0,01	68,05±0,06
5	30,37±5,66	98,81±25,30	39,29±8,92	0,03±0,01	68,52±0,92
6	33,87±8,97	93,63±14,15	29,41±3,31	0,03±0,01	54,46±0,33

MC: umidade; SP: inchamento; S: solubilidade. δ: espessura; Transp: transparência.

Fonte: Elaborada pela autora.

A medida de inchamento (SP) trata de capacidade de retenção e absorção de solventes. Os dados obtidos para a água e ficaram entre 60 a 79%, respectivamente, para as não sonicadas. As amostras submetidas ao ultrassom apresentaram valores elevados, cerca de 69 a 99% para a água. Contudo, além da influência direta do US, de acordo com Daza *et al.* (2018), à medida que a temperatura de gelatinização aumenta o valor de SP também aumenta, pois o aumento da temperatura resulta na quebra das interações intermoleculares das cadeias do amido, permitindo uma melhor interação com o solvente. Ainda assim, a capacidade do filme de reter e absorver água é diminuída com o aumento de MC.

A solubilidade (S) consiste na resistência do filme a absorção de umidade do ambiente, por exemplo, e determina sua biodegradabilidade e durabilidade, assim é um importante parâmetro para qualificar a aplicação no recobrimento em alimentos. Os valores de S das

amostras não dopadas sem ultrassom variaram de 19 a 39% para a água. Avaliando os dados, é possível observar um aumento no valor percentual à medida que a temperatura aumenta, além disso as amostras submetidas ao ultrassom demonstram percentuais elevados. No teste 4 (Tabela 6), por exemplo, houve um aumento de cerca de 67% de absorção, enquanto para os testes 5 e 6 o aumento foi de 83% e 21% respectivamente, utilizando a água como solvente. Esse aumento no valor da solubilidade das amostras, em geral, demonstra a eficiência do US na quebra das ligações polímero-polímero permitindo melhor interação das moléculas da matriz com as moléculas do solvente.

Em relação as propriedades ópticas, as amostras 1-3 apresentaram valores de espessura superiores (0,04 - 0,03 mm) diante das amostras 4-6 (0,03 mm) (Tabela 6). O maior teor de transparência foi o teste 5, sob a influência do ultrassom com temperatura de gelatinização a 90°C. Na maior parte dos casos, este comportamento é devido interação da irradiação de US com a solução filmogênica. A irradiação de ultrassom tem influência direta na espessura e conseqüentemente na transparência dos filmes, este comportamento é devido interação da irradiação de US com a solução filmogênica, resultando na formação de bolhas de vapor (bolhas de cavitação) no interior da solução, criando regiões de alta temperatura e pressão, promovendo a quebra das moléculas na matriz polimérica, interrompendo as interações intermoleculares das cadeias permitindo a inserção dos solventes promovendo uma maior homogeneização, diminuindo a espessura do filme, resultando em uma maior transparência e resistência.

Com base nos resultados da Tabela 6 pode-se concluir que para a formulação de filmes biodegradáveis com o amido de batata P.A., o teste a 90°C sob influência do US apresentou os melhores resultados, tendo a melhor gelatinização. Logo, as formulações que continham DES foram realizadas nestas condições.

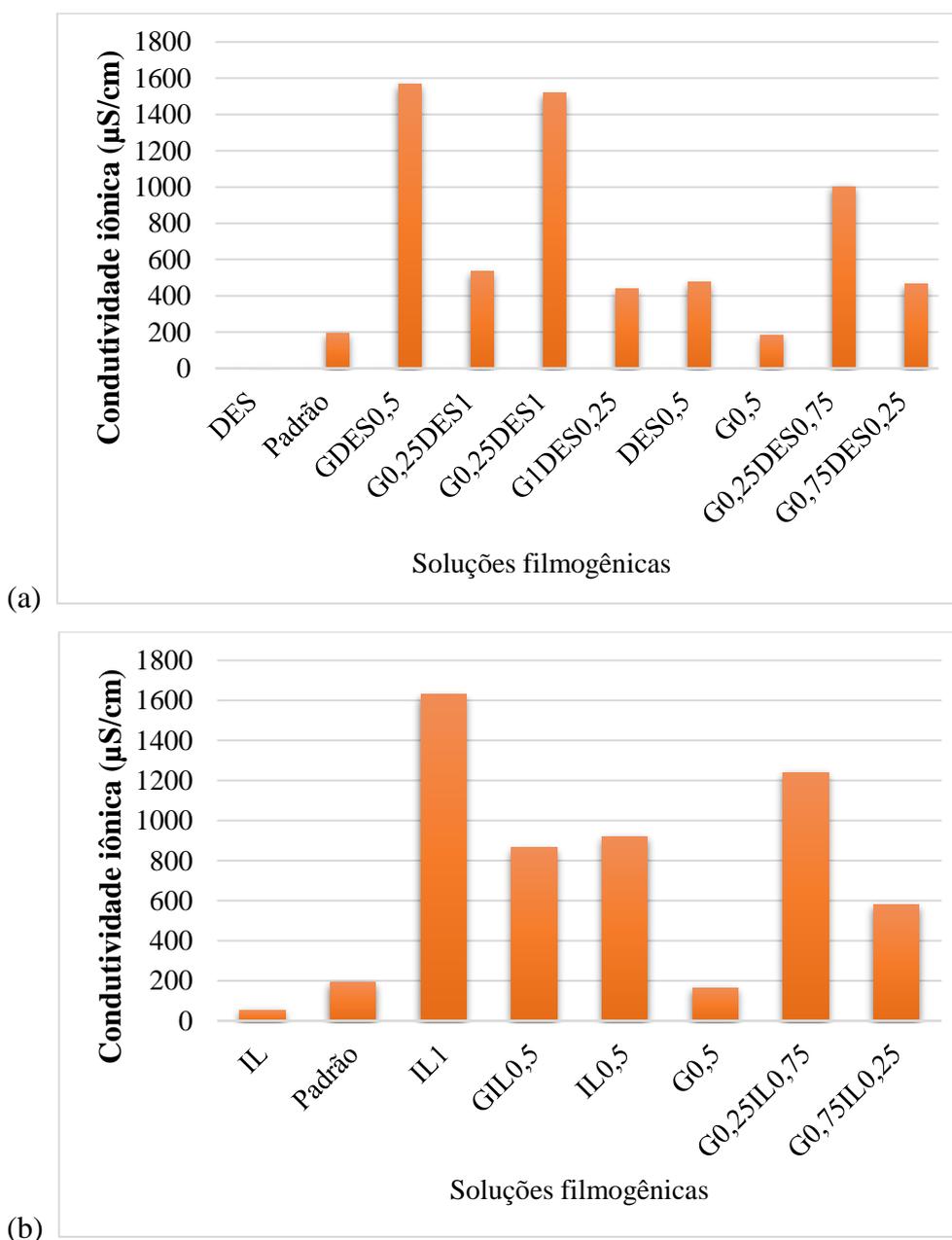
5.3 Condutividade iônica e pH das soluções filmogênicas

A condutividade iônica consiste em um parâmetro que mede o nível de concentração de íons em solução. Os valores obtidos para as soluções dopadas com DES variaram de 184-1.566,3 μ S/cm (Figura 14). O ChCl:CA puro possui um caráter iônico, no entanto, é um composto muito viscoso, o que não permitiu uma medição exata de sua condutividade (1,45 μ S/cm). Jablonsky *et al.* (2018), relataram em seu estudo a impossibilidade de determinar a condutividade deste mesmo DES por conta de sua alta viscosidade.

A condutividade iônica líquida é a soma dos produtos para cada espécie iônica transportadora de carga. Devido alta viscosidade dos ILs, a medição da condutividade tende a

apresentar um menor valor do que os eletrólitos comuns. Por outro lado, em relação a outras concentrações de sais com viscosidade semelhante, o IL apresenta um valor maior (MENDES, 2013). Isso acontece devido a diversos fatores, o principal deles é dado como raio e transporte de carga dos íons envolvidos. Através do condutímetro, o IL [Ch][CA] exibiu um valor de $53 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Em dispersão na solução de amido, como esperado, a maior concentração de IL levou a um aumento na condutividade iônica da solução (Figura 14).

Figura 14 - Condutividade iônica das soluções filmogênicas, a 25°C



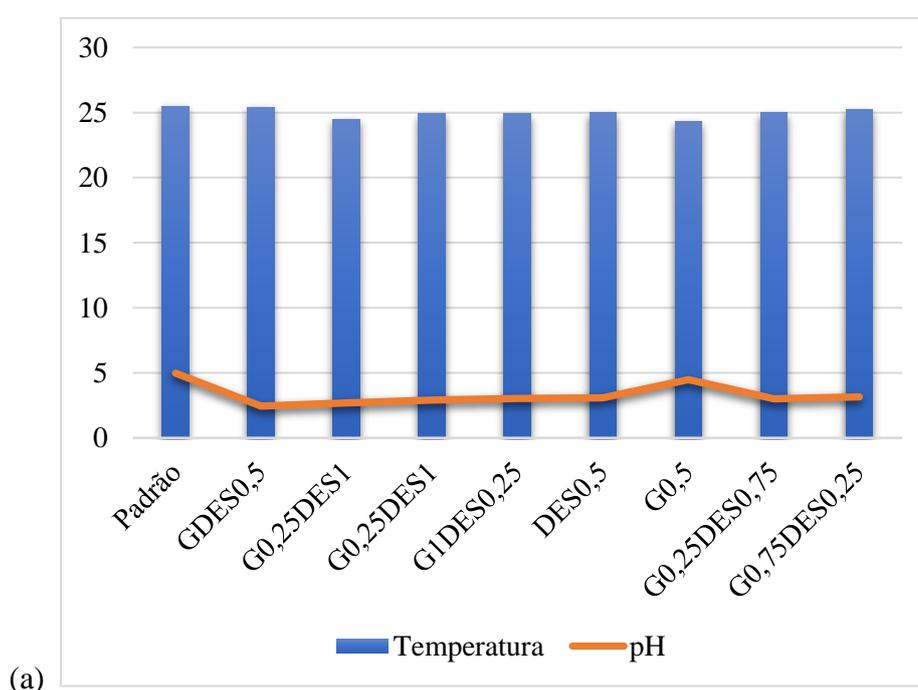
(a) soluções filmogênicas dopadas com DES; (b) soluções filmogênicas dopadas com IL;
 Gly: solução filmogênica padrão com glicerol.
 Fonte: Elaborado pela autora.

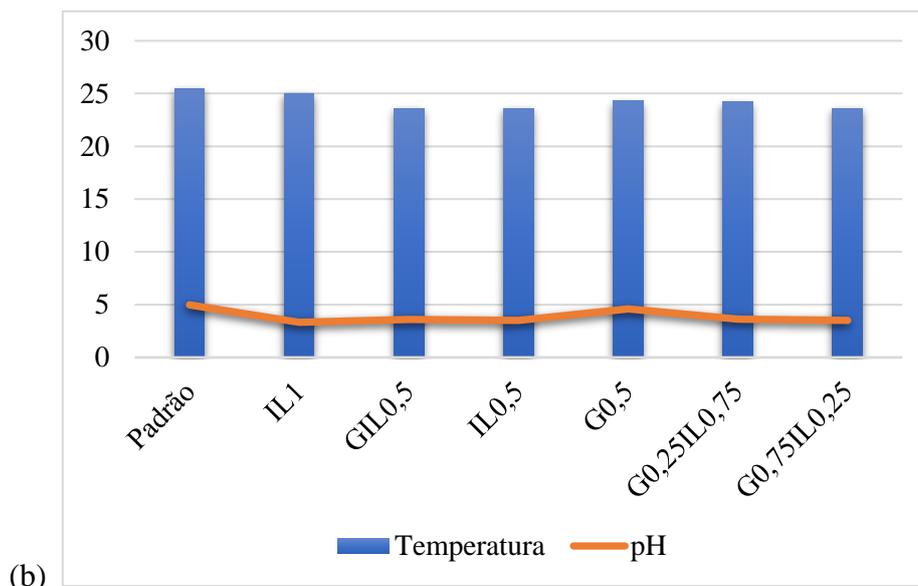
As condutividades das amostras estudadas aumentam quase que linearmente com o aumento das proporções do DES e IL em sua composição. Este parâmetro permite compreender como o DES e o IL interagem com a solução de amido. O IL por ser uma molécula iônica apresenta uma condutividade maior que o DES. Os plastificantes aumentam a condutividade iônica da solução pela dispersão entre as cadeias poliméricas da sua parte mais eletrostática e sua interação polímero-aditivo do seu lado mais polar (Figura 14).

O pH é um importante parâmetro para os alimentos, pois é através do seu controle que se pode ajustar o tempo de maturação, boa digestão alimentícia, qualidade durante o armazenamento, evitar o desenvolvimento de microrganismos indesejados, como fungos e/ou bactérias, entre outros benefícios. Conhecer o pH dos revestimentos biopoliméricos é de fato vantajoso para a interação do polímero-alimento (HOFFMANN, 2001). Além disso, uma maior concentração de DES ou IL com ácidos orgânicos pode causar clivagem nas ligações glicosídicas e liberar moléculas de glicose, devido a seus valores baixos de pka (HOOVER, 2000).

Os pHs apresentados na Figura 15 são todos ácidos, os valores um pouco mais elevados são respectivos a maior proporção de glicerol na composição. Os filmes com DES são mais ácidos devido a presença do ácido orgânico, ácido cítrico, em sua estrutura que eleva o índice de H^+ nas soluções filmogênica, bem como para as soluções filmogênicas dopadas com IL. Os valores relativamente mais altos estão relacionados aos filmes com IL.

Figura 15 - pH das soluções filmogênicas





a: soluções filmogênicas dopadas com DES, b: soluções filmogênicas dopadas com IL.
 Fonte: elaborado pela autora.

5.4 Aplicação do DES na formulação de filmes biodegradáveis a base de amido

Para os filmes dopados com DES, foram preparadas oito formulações, na presença e na ausência de glicerol (padrão), utilizando a temperatura de 90°C, pré-determinada como a melhor condição para a gelatinização, e sob irradiação de US, durante 1 minuto. A Tabela 7 mostra as concentrações utilizadas para a preparação dos filmes.

Tabela 7 - Concentrações das formulações de filme biodegradáveis de amido utilizando o DES.

Solução Filmogênica	G % (m/m)	DES % (m/m)
Padrão	1,00	-
DES1,0	-	1,00
G0,5DES0,5	0,50	0,50
G0,25DES1,0	0,25	1,00
G1,0DES0,25	1,00	0,25
DES0,5	-	0,50
G0,5	0,50	-
G0,25DES0,75	0,25	0,75
G0,75DES0,25	0,75	0,25

G: glicerol; DES: Solvente eutético profundo.
 Fonte: elaborada pela autora.

5.4.1 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de filmes para embalagens de alimentos é um parâmetro importante para a percepção e aceitabilidade pela unidade consumidora. Diante disso, filmes com altos níveis de transparência tem grande potencial na indústria de alimentos. entretanto, filmes com baixos níveis de transparência, ou seja, com altos níveis de opacidade podem ser utilizados em alimentos que são sensíveis a luz (DAZA *et al.*, 2018; GALINDEZ *et al.*, 2019).

Segundo Qin *et al.* (2019) o filme a base de amido de batata é mais transparente em relação ao amido de milho. O amido de batata apresenta um alto teor de conteúdo lipídico e pequenas quantidades de impurezas ou pigmentação, fatores que implicam na diminuição da transparência. Além disso, nos amidos de cereais tem-se cadeias curtas e menos cadeias longas nos ramos da amilopectina do que os amidos de tubérculos. Assim, o amido de batata contém um elevado teor de cadeias longas, que poderia contribuir de forma positiva na reordenação das cadeiras e na formação de uma matriz menos compacta e mais transparente.

Apesar das diversas variações, todas os filmes formados (Figura 16) mostraram-se homogêneos, aparentemente flexíveis e transparentes, evidenciando o possível potencial desses materiais sustentáveis no desenvolvimento de meios biodegradáveis para a produção de embalagens e/ou recobrimento de alimentos.

Figura 16 - Filmes biodegradáveis após a etapa de secagem



Fonte: Elaborada pela autora.

Os filmes padrão e G0,5DES0,5 (Tabela 8) demonstraram espessuras idênticas (0,03 mm), porém o padrão apresentou uma transparência 43,65% maior. O fato de que o teste G0,5DES0,5 contém apenas o DES em sua estrutura pode ter sido a causa da diminuição na transparência do filme. Ramesh, Shanti, Morris (2012) relataram que o solvente eutético profundo (DES) é capaz de diminuir a cristalinidade do amido pela migração dos íons e interações de hidrogênio na cadeia principal do polímero, a incorporação do agente dopante na estrutura apresenta interações não tão difusas, assim é esperado um baixo valor de transparência. O ChCl:CA pode não ter difundido efetivamente entre as cadeias poliméricas compilando assim um menor afastamento entre elas levando a diminuição da transparência. Além disso com o aumento da concentração do DES com CA as interações de reticulação causam uma ligação mais estreita entre os polímeros, resultando em uma estrutura de filme mais compacta e, assim, aumentando a densidade dos filmes (WU *et al.*, 2019). Diante disso, no filme G0,25DES1,0 há um aumento relativo frente ao filme G0,5DES0,5 e uma diminuição em relação ao padrão, visto que a composição do filme é 50%-50% dos dois aditivos. Ademais, os filmes G0,25DES0,75 e G0,75DES0,25 demonstram o mesmo comportamento.

Tabela 8 - Dados de espessura obtidos a partir de diferentes formulações dos filmes biodegradáveis de amido utilizando os DES e glicerol como plastificantes.

Entrada	δ (mm)	I (%)	Transp. (%)
Padrão	0,03±0,01	89,83±0,80	68,13±0,61
G0,5DES0,5	0,03±0,01	82,46±0,17	47,43±0,10
G0,25DES1,0	0,04±0,01	89,83±0,15	50,07±0,08
G0,25DES1,0	0,09±0,01	87,90±0,60	24,66±0,1*
G1DES0,25	0,07±0,01	86,53±0,68	30,14±0,11
DES0,5	0,08±0,01	89,56±0,37	26,09±0,11
G0,5	-*	-*	-*
G0,25DES0,75	0,09±0,01	91,43±1,91	24,30±0,50
G0,75DES0,25	0,09±0,01	88,70±0,33	25,04±0,09

δ : espessura; I: Transmitância; Transp.: Transparência.

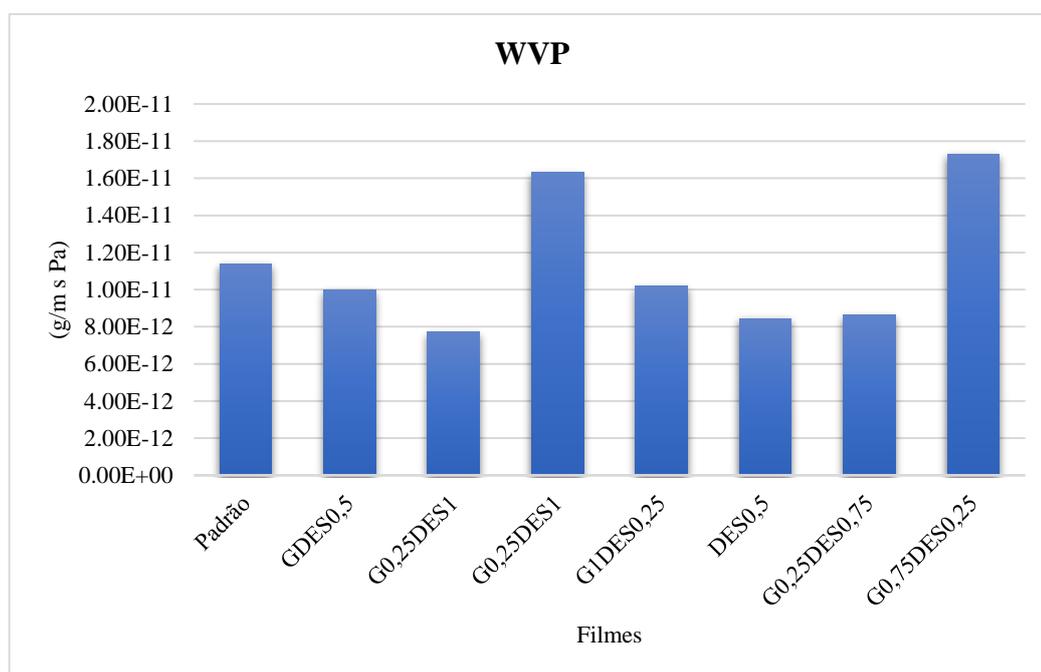
*Filme quebradiço, o que impossibilitou a análise.

Fonte: elaborada pela autora.

Além da influência direta da interação dos aditivos com a rede polimérica do amido, a quantidade destes também interferem de modo que à maior compactação das cadeias poliméricas pelo aumento da quantidade de plastificante, leva a modificação do índice de refração e restringe a passagem da luz através da matriz do filme (DAZA *et al.*, 2018). Logo, há uma redução na transparência dos filmes G0,25DES1,0 e G1,0DES0,25 (Figura 17).

Um fato interessante observado entre os filmes DES0,5 e G0,5 foi de que, apesar do glicerol apresentar uma transparência maior, ele não é capaz de diminuir a cristalinidade do amido de modo que no período de secagem o filme se apresenta quebradiço, impossível de realizar qualquer análise, quando está em menor quantidade. No entanto, o ChCl:CA consegue se difundir em meios as cadeias poliméricas e formar uma estrutura menos cristalina, ainda que mais frágil que os outros testes, mas viável para a realização das análises.

Figura 17 - Espessura dos filmes dopados com DES



Fonte: Elaborada pela autora.

5.4.2 Umidade (MC), Inchamento (SP), Solubilidade (S)

O teor de umidade tem um grande efeito na qualidade dos alimentos e, portanto, a seleção de um material de embalagem com permeabilidade à umidade adequada é crucial para preservar a qualidade dos alimentos durante o armazenamento (MAJZOBI *et al.*, 2015). A presença de grupos hidroxila na molécula plastificante é responsável pela maior tendência à absorção de água no polímero plastificado, pois os plastificantes podem formar ligações de hidrogênio com o amido (EDHIREJ *et al.*, 2016). Em relação a umidade (Tabela 9), o teor de umidade mais elevado das amostras padrão, G0,25DES1 e G1,0DES0,25 pode ser explicado pela alta natureza higroscópica do glicerol, que retém as moléculas de água na matriz do filme, criando grupos hidroxila mais hidrofílicos como locais ativos com alta afinidade pelas

moléculas de água. Compreendendo também, outros fatores como a granulometria do amido que permite maior absorção de água no momento da geleificação do amido e na pós-geleificação térmica durante a secagem, de modo que foram capazes de reter a água firmemente dentro das matrizes (TUMWESIGYE *et al.*, 2016).

Tabela 9 - Dados de umidade (MC), solubilidade (S) e inchamento (SP) obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o DES e o glicerol como plastificantes.

Entrada	MC (%)	SP (%)	S (%)
Padrão	30,37± 0,78	98,81±25,30	39,29±8,92
G0,5DES0,5	14,86±3,61	23,99±6,27	62,91±0,68
G0,25DES1,0	29,65±8,01	24,60±10,05	49,21±2,65
G0,25DES1,0	14,36±2,71	38,37±10,28	59,64±8,06
G1,0DES0,25	20,83±2,78	19,14±3,90	60,41±3,06
DES0,5	9,31±0,74	18,02±5,19	66,69±25,32
G0,5	-*	-*	-*
G0,25DES0,75	14,13±0,18	52,46±28,28	57,57±4,17
G0,75DES0,25	16,50±2,41	72,48±5,30	46,79±20,43

*Filme quebradiço, o que impossibilitou a análise.

Fonte: elaborada pela autora.

Em relação aos filmes G0,5DES0,5, G0,25DES1,0 e G0,25DES0,75, o teor de umidade foi muito próximo, isso pode ter acontecido devido a inserção de uma proporção maior do DES a base de colina e ácido cítrico, na sua estrutura. Apesar da presença do glicerol, o DES proporciona ao filme uma menor quantidade de hidroxilas livres, logo há uma menor interação com a água presente no ambiente. O filme DES0,5, confirma o raciocínio, já que em sua formulação possui apenas o DES como plastificante e relata o menor teor de umidade.

O entumescimento ou inchamento dos filmes tem relação direta com a umidade (MC), a capacidade dos filmes de absorver e reter água diminui à medida que o MC aumenta (DAZA *et al.*, 2018). O filme padrão possui o maior teor de inchamento devido a maior exposição das hidroxilas livres, provenientes do glicerol, interagindo com as moléculas de água. Esse padrão é observando também, porém com percentuais menores, nos filmes com maiores teores de glicerol em sua estrutura. Por outro lado, o filme DES0,5 com apenas o DES em sua matriz demonstrou o menor teor de inchamento, sendo assim um comportamento esperado.

A solubilidade é um parâmetro importante para prever possíveis aplicações dos filmes biocomestíveis. Esta propriedade se torna vantajosa em condições onde o filme é consumido, além de ser fator essencial para determinação em sua biodegradabilidade. Entretanto, graus de insolubilidade em água também podem ser interessantes para melhorar a integridade do produto

e a resistência à transferência de água (MAJZOBI *et al.*, 2015), embora, por exemplo, filmes comestíveis para doces exijam um alto grau de solubilidade em água (DOMENE-LÓPEZ *et al.*, 2019). Os valores de solubilidade (Tabela 9) em água dos filmes são relativamente altos, concordantes com a natureza hidrofílica dos polímeros e seus plastificantes.

Todos os filmes apresentaram solubilidade em água acima de 50%. Nos filmes em geral, os plastificantes tendem a reduzir as interações entre moléculas de biopolímeros e aumentar a solubilidade em sua natureza hidrofílica, dando às moléculas de polímero uma maior afinidade para ligar a água, aumentando a dissolução do polímero. Os valores inferiores quando há a presença do DES sugere uma diminuição na natureza hidrofílica da matriz na mistura, provavelmente devido ao estabelecimento de interações poliméricas, levando à diminuição da afinidade da água. Além disso, é provável que o DES reorganize o filme de modo que forma uma rede mais estável não permitindo uma interação inferior com água. Contudo, em todos os casos, os filmes mostraram grande integridade até o final dos testes de solubilidade.

5.3.3 Permeabilidade e Vapor de água (WVP)

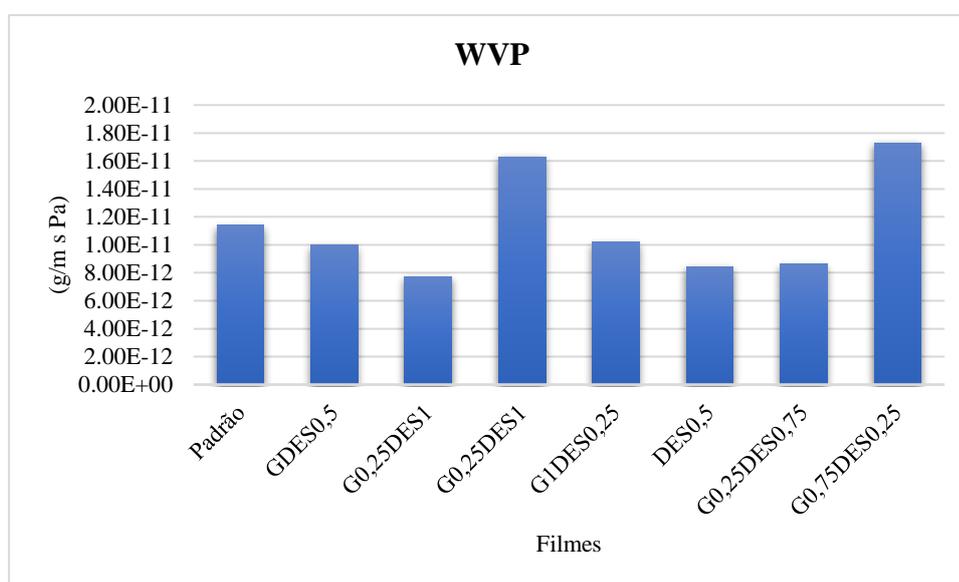
Para que uma embalagem de alimentos seja eficiente, ela deve fornecer um certo tipo de barreira protetora contra os possíveis danos provenientes do ambiente. A água em contato com os alimentos pode acelerar os processos de deterioração, assim a transferência de umidade entre o ambiente e os alimentos deve ser a mínima possível. Sendo assim, os baixos valores de WVP estão relacionados com uma vida útil estendida dos alimentos (DAZA *et al.*, 2018). Os mecanismos principais para a transferência de água entre o filme e o ambiente são a adsorção, difusão e dessorção. Estes processos são diretamente afetados pela composição do filme, desde sua cristalinidade até o uso de plastificantes (GARCIA-HERNANDEZ; VERNON-CARTER; ALVAREZ-RAMIREZ, 2017).

Isotton *et al.* (2015), relataram que os filmes eterificados utilizando o glicerol como plastificante demonstraram os maiores valores de WVP, devido ao caráter hidrofílico do glicerol. Este se coloca entre as cadeias poliméricas adjacentes, resultando em uma diminuição da atração molecular e, assim, aumentando a mobilidade molecular, uma vez que sua estrutura química existe no carbono três ligado a três hidroxilas. Garcia-Hernandez, Vernon-Carter, Alvarez-Ramirez (2017), também relataram que o WVP do filme depende do número de grupos polares disponíveis na composição do filme.

Segundo Galindez *et al.* (2019), o WVP é definido como a quantidade de umidade que passa através de uma área unitária de material por unidade de tempo. Como esperado, os

maiores valores de WVP (Tabela 10) estão relacionados aos filmes que continham uma maior proporção de glicerol em sua composição. A diminuição relativa dos filmes com DES (Figura 18) pode ser atribuída à substituição de grupos hidroxila hidrofílicos por grupos com partes hidrofóbicas, além de seu caráter iônico. Além disso, O DES confere uma estrutura de filme mais densa, mais homogênea, com forte interação interfacial, o que também foi benéfico para melhorar a capacidade de barreira à água. Logo, a possível aplicação do filme como revestimento em alimentos é mais adequada utilizando o DES como plastificante.

Figura 18 - WVP das amostras dopadas com DES



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 10 - Valores obtidos para o WVP

Entrada	G (%)	DES (%)	WVP (g/m s Pa)
Padrão	1,00	-	1,14 x 10 ⁻¹¹
G0,5DES0,5	-	1,00	9,98 x 10 ⁻¹²
G0,50,25DES1,0	0,50	0,50	7,72 x 10 ⁻¹²
G0,25DES1,0	0,25	1,00	1,63 x 10 ⁻¹¹
G1,0DES0,25	1,00	0,25	1,02 x 10 ⁻¹¹
DES0,5	-	0,50	8,45 x 10 ⁻¹²
G0,5	0,50	-*	-*
G0,25DES0,75	0,25	0,75	8,64 x 10 ⁻¹²
G0,75DES0,25	0,75	0,25	1,73 x 10 ⁻¹¹

*Filme quebradiço, o que impossibilitou a análise.

Fonte: elaborada pela autora.

5.5 Aplicação do IL na formulação de filmes biodegradáveis à base de amido

Para os filmes dopados com IL, foram formuladas 6 combinações com e sem o padrão glicerol (padrão), sem a utilização da irradiação de ultrassom (US), pois os filmes expostos ao US mostraram-se frágeis e quebradiços, e temperatura de gelatinização a 90°C A Tabela 11 mostra as concentrações utilizadas nos filmes.

Tabela 11 - Concentrações das formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o IL.

Entrada	G % (m/m)	IL % (m/m)
Padrão	1,00	-
IL1,0	-	1,00
G0,5IL0,5	0,50	0,50
IL0,5	-	0,50
G0,5	0,50	-
G0,25IL0,75	0,25	0,75
G0,75IL0,25	0,75	0,25

G: Glicerol; IL: Líquido Iônico.

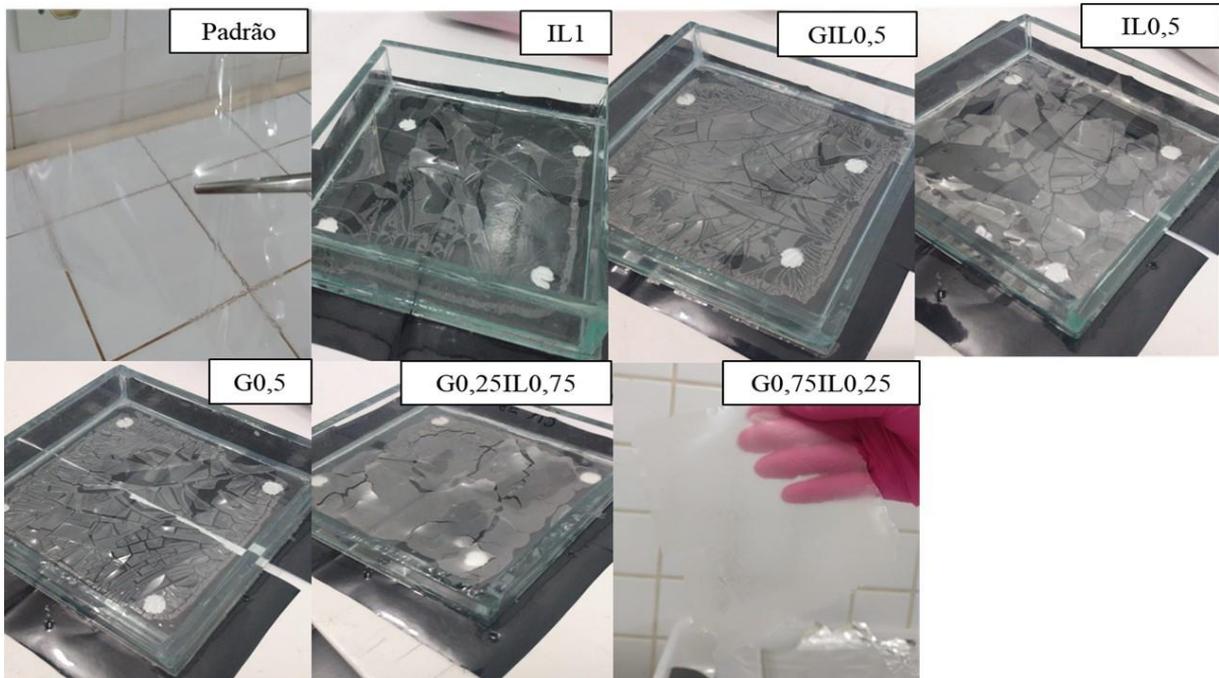
Fonte: elaborada pela autora.

5.5.1 Propriedades Ópticas

A espessura é um parâmetro importante para se obter informações sobre a transparência do material, resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água do material, e ainda possibilita fazer estimativas sobre a vida útil de alimentos com recobrimento (SOBRAL, 2000).

Os filmes IL1,0, G0,5IL0,5 e G0,5 após o período de secagem demonstraram um perfil bastante quebradiço (Figura 19), impossibilitando a realização de qualquer análise. As outras formulações feitas mostraram-se mais frágeis que o filme padrão com glicerol, exceto o G0,25IL0,75, este é aparentemente mais flexível. De acordo com a Figura 19, é possível observar que a espessura aumenta quase que linearmente à medida que se adicionam os plastificantes. Assim, esses filmes apresentam potencial como materiais sustentáveis biodegradáveis para a produção de embalagens e/ou recobrimento de alimentos.

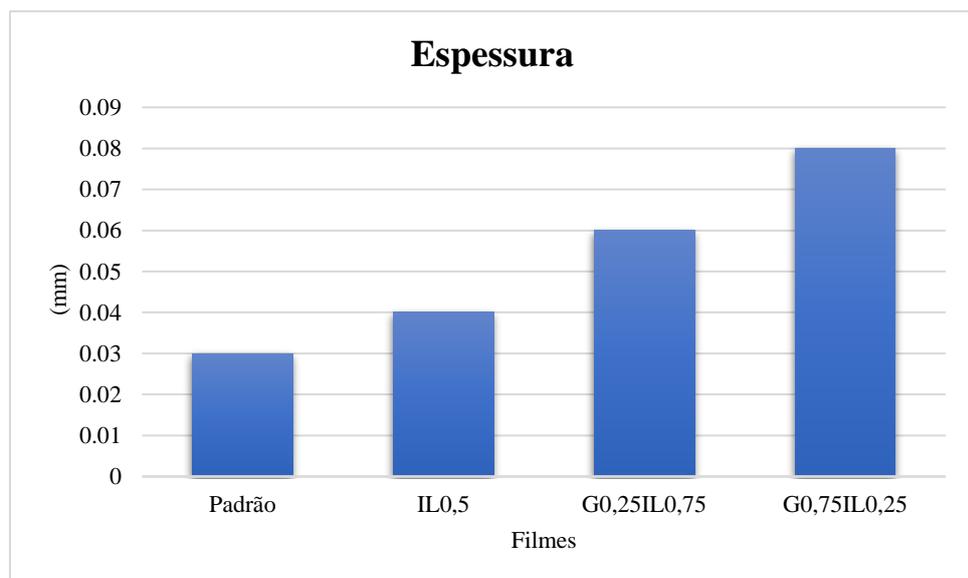
Figura 19 - Filmes biodegradáveis utilizando o IL como aditivo após a etapa de secagem



Fonte: elaborado pela autora.

Da mesma forma que os filmes dopados com o DES, o IL [Ch][CA] também é capaz de atuar eficientemente como plastificante, mesmo em proporções menores, diferentemente do glicerol.

Figura 20 - Espessura dos filmes dopados com IL



Fonte: elaborado pela autora.

O filme IL0,5 (Tabela 12) formulado com a mistura dos dois componentes (50-50%) mostrou-se com a menor espessura (0,04 mm) em comparação aos outros filmes com o IL como plastificante e, também, com a maior transparência (54%). A adição de 0,25% de IL e a diminuição de 0,25% (G0,25IL0,75) de glicerol resultou em um menor percentual de transparência e uma elevação na espessura. Isso pode ter ocorrido pela interação IL com a cadeia polimérica e com o próprio glicerol, o IL é um composto iônico que assim como DES através da migração dos íons tende a diminuir a cristalinidade do amido afastando as cadeias do polímero, deixando espaços vazios. Além disso, as hidroxilas no seu arranjo interagem através da ligação de hidrogênio com a cadeia principal, ordenando interações não tão difusas, ocasionando um percentual menor (48%) do que na transparência do filme. No entanto, no G0,75IL0,25 a porcentagem do glicerol é mais alta do que a de IL na composição do filme, e mesmo assim o percentual de transparência se mostrou ainda menor. Uma interação não tão eficiente pode ocorrer entre o IL e o glicerol de modo que diminuía a passagem de luz no filme.

Tabela 12 - Dados de espessura e transparência obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o glicerol e IL como plastificantes.

Entrada	δ (mm)	I (%)	T (%)
Padrão	0,03±0,01	91,07±0,82	68,13±0,61
IL0,5	0,04±0,01	84,23±4,84	54,97±3,03
G0,25IL0,75	0,06±0,01	91,43±1,91	37,07±0,76
G0,75IL0,25	0,08±0,01	88,70±0,33	27,48±0,10

δ : espessura. I: Transmitância; T: Transparência.

Fonte: elaborada pela autora

5.5.2 Umidade (MC), Inchamento (SP) e Solubilidade (S)

Como visto anteriormente, o teor de umidade é um parâmetro importante na determinação do tempo de vida útil do alimento acondicionado ao revestimento com o filme biodegradável. Um teor de umidade elevado pode acelerar a deterioração e pode servir como ambiente para o crescimento de fungos e bactérias. Os valores de MC (Tabela 13) para os filmes com IL foram menores em relação ao padrão, o que pode representar uma vantagem interessante para aplicativos que envolvem alimentos.

Tabela 13 - Dados de umidade (MC), solubilidade (S) e inchamento (SP) obtidos a partir de diferentes formulações de filmes biodegradáveis de amido utilizando o IL e o glicerol como plastificantes.

Entrada	MC (%)	SP (%)	S (%)
Padrão	30,37±5,66	98,81±25,30	39,29±8,92
IL0,5	17,45±0,56	27,16±10,06	47,77±12,01
G0,25IL0,75	16,97±1,75	19,41±9,37	42,86±5,85
G0,75IL0,25	13,59±3,23	7,01±3,10	50,52±2,69

Fonte: elaborada pela autora.

O SP dos filmes com IL apresentou percentuais menores em relação ao padrão (Tabela 13). A ionicidade do IL diminui a interação com a água do ambiente durante o período de secagem, ou mesmo na formulação da solução filmogênica, levando a um baixo MC. Em contrapartida, os valores de S foram maiores para aqueles que continham IL em sua estrutura. Segundo Domene-López *et al.* (2019), a alta solubilidade do filme pode indicar limitações para sua aplicação em ambiente com umidade alta, no entanto, sua habilidade de dissolução em água, pode ser interessante para a gestão como resíduo.

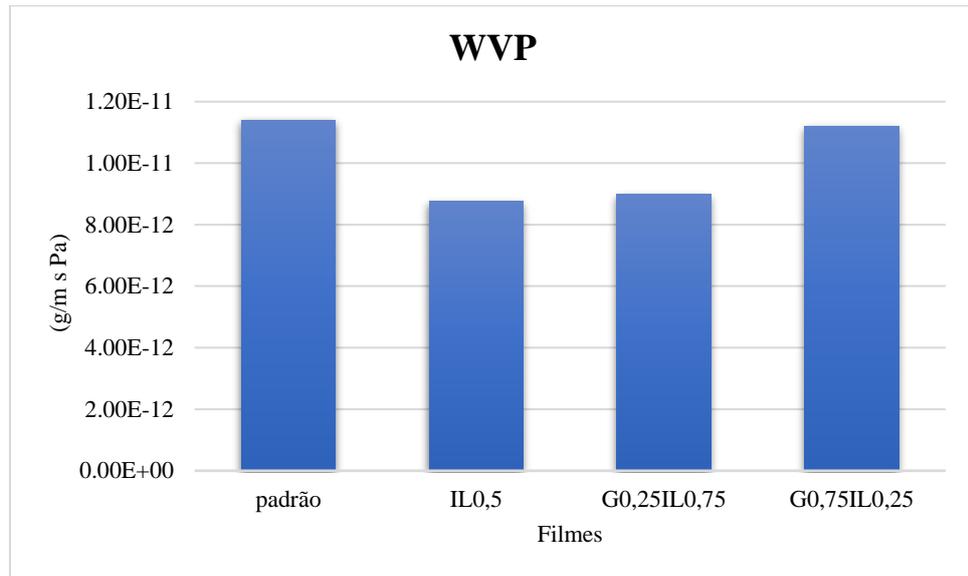
5.5.3 Permeabilidade e Vapor de água (WVP)

A passagem do vapor de água entre o filme e o ambiente é fator interessante quando se trata do revestimento de alimentos. Como dito anteriormente, um WVP baixo é adequado para tal aplicação. Os menores valores de WVP (Tabela 14) corresponderam justamente as amostras com IL. O glicerol apesar de ser considerado um plastificante eficiente, na maioria da literatura estudada, ele se mostra com diversas falhas, principalmente em relação ao WVP (Figura 21), devido a alta passagem de água de filmes durante o período de armazenamento. Plastificantes alternativos como o IL, conseguem inibir melhor o trânsito de vapores de água por sua estrutura conseguir interagir com o polímero de modo que não deixe uma quantidade tão elevada de espaços vazios levando a diminuição da permeabilidade do filme.

Tabela 14 - Valores obtidos do WVP

Entrada	Gly % (m/m)	IL % (m/m)	WVP (g/m s Pa)
Padrão	1,00	-	1,14 x10 ⁻¹¹
IL0,5	-	0,50	8,76 x10 ⁻¹²
G0,25IL0,75	0,25	0,75	8,99 x10 ⁻¹²
G0,75IL0,25	0,75	0,25	1,12 x10 ⁻¹¹

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 21 - WVP dos filmes dopados com IL

Branco: papel adesivo sem a perfuração.

Fonte: elaborada pela autora.

6. CONCLUSÃO

A química verde é um ramo destinado a amenizar os efeitos negativos advindos de reações químicas e seus substratos, trata também da substituição/diminuição do uso de reagentes ou solventes tóxicos, entre outros. Neste contexto, a substituição dos polímeros sintéticos a base e fontes nocivas por polímeros a base de biomateriais, como por exemplo o amido, se mostra um viés promissor. Utilizar o DES e o IL, que foram primariamente sintetizados com a função de solventes, como plastificantes também tem sido alvo de investigação em razão de sua eficiência no contexto ambiental. O DES e o IL foram sintetizados com sucesso e confirmados a partir de análises de IV.

No que se refere as condições de gelatinização, a temperatura mais eficiente foi a 90°C. Destaca-se também a influência do ultrassom, que apresentou um comportamento promissor, com destaque para o percentual de transparência (68%) do filme obtido nessa condição.

Os filmes dopados com DES e IL obtiveram um percentual de transparência menor que o padrão com glicerol, mas mostraram-se mais eficientes quanto as propriedades de afinidade com água. A taxa de umidade dos filmes dopados é menor que os do filme padrão, em contrapartida são mais solúveis em água. Ainda, o filme dopado com [Ch][CA], assim como o filme dopado com ChCl:CA, são melhores quanto a permeabilidade do vapor de água, $8,99 \times 10^{-12}$ e $9,98 \times 10^{-12} \text{g/m s Pa}$ respectivamente, quando comparados ao filme padrão ($1,14 \times 10^{-11} \text{g/m s Pa}$).

Além disso, o glicerol, apesar de ser um plastificante muito utilizado, não é eficiente em baixas concentrações, enquanto o DES e o IL são capazes de formar o filme mesmo em concentrações menores que 1%. Além disso, os resultados obtidos com o ChCl:CA apresentaram melhores propriedades físico-químicas quando comparados ao padrão, no qual apenas o glicerol era utilizado como aditivo. Desse modo, os plastificantes derivados da colina constituem uma alternativa aos meios clássicos para a obtenção de filmes biodegradáveis de amido.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, v. 1, p. 70-71, 2003. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2003/CC/b210714g#!divAbstract>. Acesso em: 20 out. 2019.
- ABRAL, H. *et al.* A simple method for improving the properties of the sago starch films prepared by using ultrasonication treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 276-283, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0268005X1831539X?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out. 2019.
- ALONSO, D. A. *et al.* Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2016, n. 4, p. 612-632, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/ejoc.201501197>. Acesso em: 01 set. 2019.
- BASIAK, E.; LERNART, A.; BEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348-356, 2017. Disponível em: <https://www-448sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813016316439?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.
- BRODNJAK, U. V. Improvement of physical and optical properties of chitosan-rice starch films pre-treated with ultrasound. **Bulgarian Chemical Communications**. V. 49, n. 4, p. 859- 867, 2017. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez15.periodicos.capes.gov.br/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=8CuH7cEpFM6Qw3vxsyF&page=1&doc=1&cacheurlFromRig htClick=no. Acesso em: 15 out. 2019.
- CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. Filmes Biodegradáveis de Amido e Composições com Outros Materiais. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, p. 2377-2386, 2015. Disponível em: <http://rvq-sub.sbq.org.br/inx.php/rvq/article/view/1160/686>. Acesso em: 15 out. 2019.
- CHEN, Z. J. *et al.* Synthesis and Characterization of *O*-Alkylated Amidium Ionic Liquids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 2, p. 325-333, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/sc5007347>. Acesso em: 13 dez. 2019.
- CHOCYK, D. *et al.* Influence of water addition on mechanical properties of thermoplastic starch foils. **International Agrophysics**, v. 29, p. 267-275, 2015. Disponível em: http://www.old.international-agrophysics.org/pl/informacje_ogolne.html?link=general. Acesso em: 14 set. 2019.
- COLOMINES, G. *et al.* Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: a screening approach. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90331-90337, 2016. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2016/ra/c6ra16573g>. Acesso em: 21 set. 2019.
- CHIUMAREILL, M. *et al.* Fresh cut ‘Tommy Atkins’ mango pre-treated with citric acid and coated with cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch or sodium alginate. **Innovative Food**

Science and Emerging Technologies, v. 12, p. 381-387, 2011. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1466856411000361?via%3Dihub>. Acesso em: 27 dez. 2019.

CRUZ, L. C. *et al.* Development of Starch Biofilms Using Different Carboxylic Acids as Plasticizers. **Materials Research**, v. 18, p. 297-301, 2015. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392015000800297&lng=en&tlng=en. Acesso em: 23 set. 2019.

DAZA, L. D. *et al.* Effects of temperature, starch concentration, and plasticizer concentration on the physical properties of ulluco (*Ullucus tuberosus* Caldas) -based edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1834-1845, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813018307694?via%3Dihub>. Acesso em: 16 out. 2019.

DOMENE-LÓPEZ, D. *et al.* Influence of Starch Composition and Molecular Weight on Physicochemical Properties of Biodegradable Films. **Polymers**, v. 11, p. 1084 (1-17), 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1084/htm>. Acesso em: 26 abr. 2020.

EDHIREJ, A. *et al.* Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch**, v. 69, p. 1500366 (1 of 11), 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201500366>. Acesso em: 15 out. 2019.

FARRÁN, A. *et al.* Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6811-6853, 2015. Disponível em: < <https://pubs-acs-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/cr500719h>. Acesso em: 19 jan. 2020.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. **Revista Virtual Química**, v. 6, n.1, p. 85-111, 2014. Disponível em: <http://rvq-sub.s bq.org.br/inx.php/rvq/article/view/435/381>. Acesso em: 21 ago. 2019.

FUKAYA, Y. *et al.* Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials. **Green Chemistry**, v. 9, p. 1155-1157, 2007. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2007/GC/b706571j#!divAbstract>. Acesso em: 14 set. 2019.

FUKUMOTO, K.; *et al.* Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 2398-2399, 2005. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ja043451i>. Acesso em: 14 set. 2019.

GALINDEZ, A. *et al.* Characterization of ulluco starch and its potential for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861719303467?via%3Dihub>. Acesso em: 20 abr. 2020.

GARCÍA-ÁLVAREZ, J. Deep Eutectic Mixtures: Promising Sustainable Solvents for Metal-Catalysed and Metal-Mediated Organic Reactions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 31, p. 5147-5157, 2015. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ejic.201500892>. Acesso em: 26 jul. 2019.

GARCIA-HERNANDEZ, A.; VERNON-CARTER, E. J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Impact of ghosts on the mechanical, optical, and barrier properties of corn starch films. **Starch**, v. 69, p. 1600308, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201600308>. Acesso em: 26 abr. 2020.

GRYLEWICZ, A.; SPYCHAJ, T.; ZDANOWICZ, M. Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with ep eutectic solvents. **Composites Part A**, v. 121, p. 517-524, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1359835X19301265?via%3Diuhub>. Acesso em: 21 set. 2019.

HOOVER, R. Acid-Treated Starches. **Food Reviews International**, v. 16, p. 369-392, 2000. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/FRI-100100292?tab=permissions&scroll=top>. Acesso em: 26 abr. 2020.

HU, H. C. *et al.* Deep eutectic solvent based on choline chloride and malonic acid as an efficient and reusable catalytic system for one-pot synthesis of functionalized pyrroles. **RSC Advances**, v. 5, p. 7720-7728, 2015. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2015/ra/c4ra13577f>. Acesso em: 27 ago. 2019.

LI, L. *et al.* Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 395-400, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861718304466?via%3Diuhub>. Acesso em: 16 out. 2019.

LIU, D. *et al.* Poly (butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties. **Starch**, v. 67, p. 802-809, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201500060>. Acesso em: 20 set. 2019.

LIU, P. *et al.* Effects of ultrasonic treatment on amylose-lipid complex formation and properties of sweet potato starch-based films. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 44, p. 215-222, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1350417718302499?via%3Diuhub>. Acesso em: 20 set. 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª Edição. São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível em: https://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf. Acesso em: 29 ago. 2019.

ISMAIL, S.; MANSOR, N.; MAN, Z. A Study on Thermal Behaviour of Thermoplastic Starch Plasticized by [Emim]Ac and by [Emim]Cl. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 567-

572, 2017. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1877705817316430>. Acesso em: 21 set. 2019.

ISOTTON, F. S. *et al.* The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films. **Industrial Crops and Products**, v. 76, 15, p. 717-724, 2015. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926669015300133?via%3Dihub>. Acesso em: 20 abr. 2020.

JABLONSKÝ, M. *et al.* Long-term Isothermal Stability of ep Eutectic Solvents. **Bioresources**, v. 13, n.4, p. 7454-7559. Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_4_7545_Jablonsky_Isothermal_Stability_Deep_Eutectic_Solvents/6328. Acesso em: 21 mar. 2020.

KHALIGH, N. G. 4-Imidazol-1-yl-butane-1-sulfonic acid ionic liquid: Synthesis, structural analysis, physical properties and catalytic application as dual solvent-catalyst, **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 194, n. 9, p. 866–878, 2019. Disponível em: <https://www-tandfonline.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1080/10426507.2018.1487426>. Acesso em: 20 set. 2019.

KHANDELWAL, S.; TAILOR, Y. K. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 345-386, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215306322>. Acesso em: 13 jan. 2020.

KITADA, A. *et al.* A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity. **Journal of The Electrochemical Society**, v.165, n. 3, p. H121-H127, 2018. Disponível em: <https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/240665>. Acesso em: 19 set. 2019.

KUCHENBUCHAND, A.; GIERNOTH. R. Ionic Liquids Beyond Simple Solvents: Glimpses at the State of the Art in Organic Chemistry. **Chemistry Open**, v. 4, p. 677-681, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/open.201500113>. Acesso em: 11 set. 2019.

MAJZOBI, M. *et al.* Physical properties of biodegradable films from heat-moisture-treated rice flour and rice starch. **Starch**, v. 67, p. 1053- 1060, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary-ley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201500102>. Acesso em: 26 abr. 2020.

MCCLEMENTS, D. J. *et al.* Emulsion-based livery systems for lipophilic bioactive components. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 8, p. 109-124, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1111/j.1750-3841.2007.00507>. Acesso em: 08 jan. 2020.

MENS, T. C. Desenvolvimento e aplicação líquidos iônicos na extração e eletrodeposição de metais: estudo caso da recuperação eletrolítica cobre proveniente resíduo sólido industrial. Santa Catarina – RS, Programa Pós-Graduação Em Engenharia Química. 2013, Tese Doutorado, 169p. disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/123036/323761.pdf?sequence=1>.

Acesso em: 20 abr. 2020.

MOLAVI, H. *et al.* A review on biodegradable starch-based film. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 4, n. 5, p. 456-461, 2015. Disponível em:

<http://www.jmbfs.org/wp-content/uploads/2015/04/jmbfs-xxml-molavi.pdf>. Acesso em: 15 out. 2019.

MONTALBÁN, M. G. *et al.* Effect of Temperature, Anion, and Alkyl Chain Length on the Density and Refractive Index of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 7, p. 1986-1996, 2015. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/je501091q>. Acesso em: 14 set. 2019.

MORIEL, P. *et al.* Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. **Tetrahedron Letters**, v. 51, p. 4877-4881, 2010. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0040403910012402?via%3Dihub>. Acesso em: 29 dez. 2019.

NANDI, S.; GUHA, P. Modelling the effect of guar gum on physical, optical, barrier and mechanical properties of potato starch based composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 498-507, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861718309263?via%3Dihub> Acesso em: 28 nov. 2019.

NASER, J.; MJALLI, F.S.; GANO, Z. S. Molar Heat Capacity of Selected Type III Deep Eutectic Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, p. 1608-1615, 2016. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/acs.jced.5b00989>. Acesso em: 23 set. 2019.

NIAZI, M. B. K.; ZIJLSTRA, M.; BROEKHUIS, A. A. Influence of plasticizer with different functional groups on thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 42012, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/app.42012>. Acesso em: 15 out. 2019.

ORTEGA-TORO, R. *et al.* Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(e-caprolactone) blend films for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 10-20, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289415000460?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

PAIVA, A. *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1063-1071. 2014. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/sc500096j>. Acesso em: 13 jan. 2020.

PERRIN, D. D; ARMAREGO, L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd Edition, Ed. Pergamon Press: New York, 1996. Disponível em:

<https://www.sciencemadness.org/scipics/refs/W.L.F.Armarego,%20D.D.Perrin%20-%20Purification%20of%20Laboratory%20Chemicals.%204th%20edition.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2019.

QIN, Y. *et al.* Effects of Citric Acid on Structures and Properties of Thermoplastic Hydroxypropyl Amylomaize Starch Films. **Materials**, v. 12, p. 1565 (1-13), 2019. Disponível em: <https://www.ncbi-nlm-nih-gov.ez15.periodicos.capes.gov.br/pmc/articles/PMC6539472/>. Acesso em: 26 abr. 2020.

RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Discussion on the influence of DES content in CA-based polymer electrolytes. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1787–1793, 2012. Disponível em: <http://web-a-ebscohost.ez15.periodicos.capes.gov.br/ehost/tail/tail?vid=0&sid=c17bbeef-5389-449f-9602-09dba2df0779%40sdc-v-sessmgr02&bdata=Jmxhbm9cHQYnImc2l0ZT1laG9zdC1saXZl#AN=70009598&db=aph>. Acesso em: 26 abr. 2020.

RAMESH, S.; SHANTI, S.; MORRIS, E. Studies on the plasticization efficiency of Deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch-based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 701-706, 2012. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861711007314?via%3Dihub>. Acesso em: 01 set. 2019.

REN, J. *et al.* Characteristics of starch-based films produced using glycerol and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as combined plasticizers. **Starch**, v. 69, p. 1600161 (1 of 8), 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201600161>. Acesso em: 15 out. 2019.

SANTIS, S. *et al.* Cholinium-amino acid based ionic liquids: a new method of synthesis and physico-chemical characterization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 20687-20698, 2015. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2015/cp/c5cp01612f>. Acesso em: 14 set. 2019.

SARTORI, K. S. E. T.; MENEGAILL. F. C. Films and edible coatings containing antioxidants- a review. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 17, n. 2, p. 98-112, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bjft/v17n2/a02v17n2.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2019.

SCIARINI, L. S. Understanding the structuration of starch in water–ionic liquid mixtures. **Green Chemistry**, v. 17, p. 291-299, 2015. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c4gc01248h#!divAbstract>. Acesso em: 20 out. 2019.

SELIGRA, P. S. *et al.* Biodegradable and non-retrodegradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66-74, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861715011315?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jan. 2019.

SELIGRA, P. S. *et al.* Data of thermal gradation and dynamic mechanical properties of starch–glycerol based films with citric acid as crosslinking agent. **Journal Data in Brief**, v. 7, p. 1331-1334, 2016b. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S2352340916302268?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2019.

SHAFIE, M. H.; YUSOF, R.; GAN, C.-Y. Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111081. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S016773221931534X?via%3Dihub>. Acesso em: 22 mar. 2020

SHAH, N; MEWADA, R. K.; MEHTA, T. Crosslinking of starch and its effect on viscosity behavior. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 265-270. 2016. Disponível em: <https://www-gruyter-com.ez15.periodicos.capes.gov.br/downloadpdf/j/revce.2016.32.issue-2/revce-2015-0047/revce-2015-0047.pdf>. Acesso em: 15 out. 2019.

SHAYANFAR, S.; SHAYANFAR, A. Ionic Liquid Forms of Carvedilol: Preparation, Characterization, and Solubility Studies. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 14, p. 382-390, 2019. Disponível em: <https://link-springer-com.ez15.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s12247-018-9361-x>. Acesso em: 20 set. 2019.

SINGH, A. P.; GARDAS, R. L.; SENAPATI, S. Divergent trend in density versus viscosity of ionic liquid/water mixtures: a molecular view from guanidinium ionic liquids **Journal of Physical Chemistry**, v. 17, p. 25037-25048, 2015. Disponível em: <https://pubs-rsc-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2015/cp/c5cp02841h>. Acesso em: 14 set. 2019.

SINGH, A.; CHOPRA, H. K. Chiral Ionic Liquids: Design, Synthesis and Applications in Asymmetric Organo-Catalysis. **Current Organic Synthesis**, v. 14, p. 488-510, 2017. Disponível em: docserver.ingentaconnect-com.ez15.periodicos.capes.gov.br/liver/connect/ben/15701794/v14n4/s3.pdf?expires=1582338742&id=0000&titleid=10287&checksum=C28303DA6FAAF870886129153447DA4D. Acesso em: 19 set. 2019.

SIRVIÖ, J. A. *et. al.* Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films. **Industrial Crops & Products**, v. 122, p. 513-52, 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926669018305491?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

SOBRAL, P. J. A. 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. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0100-204X2000000600022&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 27 set. 2019.

TANETRUNGROI, Y.; PRACHAVAWARAKORN, J. Effect of dual modification on properties of biodegradable crosslinked-oxidized starch and oxidized-crosslinked starch films.

International Journal of Biological Macromolecules, v. 120, p. 1240-1246, 2018.

Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813018325819?via%3Dihub>. Acesso em: 16 out. 2019.

TUMWESIGYE, S. K. *et al.* Novel Intact Bitter Cassava: Sustainable Development and Desirability Optimisation of Packaging Films. **Food Bioprocess Technology**, v. 9, p. 801-812, 2016. Disponível em: <https://link-springer-com.ez15.periodicos.capes.gov.br/content/pdf/10.1007/s11947-015-1665-y.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2020.

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44-60, 2017. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0167732216319432?via%3Dihub>. Acesso em: 18 set. 2019.

VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112-120, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861716309699?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

WANG, J. *et al.* Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Deep Eutectic Solvents Based on the Choline Chloride–Carboxylic Acid Bifunctional Catalytic System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.56, n. 29, p.8224-8234, 2017. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/acs.iecr.7b01677>. Acesso em: 21 mar. 2020.

WELTON, T. Solvents and sustainable chemistry. **Proceedings of the Royal Society**, v. 471, n. 2183, p. 1-26, 2015. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.2015.0502>. Acesso em: 15 fev. 2019.

WIKENE, K. O. *et al.* Investigation of the antimicrobial effect of natural ep eutectic solvents (NAS) as solvents in antimicrobial photodynamic therapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 171, p. 27-33, 2017. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1011134417302865?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2019.

WU, H. *et al.* Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 97, p. 105208, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S014486171500017X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

XIE, F. *et al.* Characteristics of starch-based films with different amylose contents plasticized by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 160-168, 2015. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S014486171500017X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

YINGFENG, Z. *et al.* Thermoplastic Starch Prepared with Different Plasticizers: Relation between degree of Plasticization and Properties. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, v. 30, n. 2, p. 423-428, 2015. Disponível em: <https://link-springer-com.ez15.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11595-015-1164-z>. Acesso em: 15 out. 2019.

ZDANOWICZ, M.; JĘDRZEJEWSKI, R.; PILAWKA, R. Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 1040-1046, 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813018368387?via%3Dihub>. Acesso em: 21 set. 2019.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents. **Starch**, v. 69, p. 1700030 (1 of 10), 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez15.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1002/star.201700030>. Acesso em: 15 out. 2019.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two-or three component deep eutectic solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 103-112, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0144861716305835?via%3Dihub>. Acesso em: 21 set. 2019.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T.; MAKHA, H. Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 416-423, 2016. Disponível em: <https://www-Qa21sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S014486171501214X?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.

ZHANG, S. *et al.* A comparison study on phase transition and structure of cornstarch in dimethyl sulfoxide and ionic liquid systems. **Journal of Cereal Science**, v. 71, p. 53-60, 2016. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0733521016301497?via%3Dihub>. Acesso em: 21 set. 2019.